

高职高专给水排水工程专业系列教材

给水排水化学基础

杨淑霞 刘 晶 主编

蔡素德 主审

图书在版编目 (CIP) 数据

给水排水化学基础/杨淑霞 刘晶主编. —北京: 中国建筑工业出版社, 2001.6
高职高专给水排水工程专业系列教材
ISBN 7-112-04397-2

I. 给... II. 杨... III. 给排水系统—水化学—高等学校: 技术学校—教材 IV. TU991.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 13840 号

本书是高职高专给水排水工程专业系列教材之一, 内容共分十一章, 分别介绍了化学反应中的能量变化, 化学反应方向、限度和速率, 溶液与相平衡, 水溶液中的离子平衡, 氧化还原与电化学, 物质结构, 配位化合物, 金属, 表面现象, 胶体化学, 有机化合物等内容, 并附有例题、思考题与习题以及相关的给水排水化学实验。

本书既可作为高职高专全日制学校教学用书, 亦可供高等技术培训、自学选用。

高职高专给水排水工程专业系列教材

给水排水化学基础

杨淑霞 刘晶 主编

蔡素德 主审

*

中国建筑工业出版社出版 (北京西郊百万庄)

新华书店总店科技发行所发行

北京市彩桥印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 26 $\frac{3}{4}$ 字数: 650 千字

2001 年 6 月第一版 2001 年 6 月第一次印刷

印数: 1—3,000 册 定价: 32.50 元

ISBN 7-112-04397-2

TU·3911 (9859)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

前 言

本书是高职高专给水排水工程专业系列教材之一。它是根据全国高等学校给水排水工程学科专业指导委员会专科组 1997 年沧州会议通过的《给水排水化学基础》课程教学基本要求编写的。

本书以专业培养目标为依据,结合专业特点,注重专科特色,根据实用选材,以够用为度,基本理论阐述力争做到深入浅出,简单扼要;基本知识体系有较强的系统性,既做到重点突出,又兼顾了较宽的知识面。每章都有侧重地安排了适当的典型例题、思考题和习题。为了便于自学,并在书末附有计算习题的参考答案。书中使用的计量单位均为我国法定计量单位。

本书由长春建筑高等专科学校杨淑霞(第五、七、八章及部分实验内容)、刘晶(第一、四、六、十一章及部分实验内容)、冯苏(第二、十章)、河南城建高等专科学校陈丙义(第三、九章)合编。全书由长春建筑高等专科学校杨淑霞担任主编,刘晶任副主编。

全书由重庆大学蔡素德教授主审,重庆大学胡玉荣副教授、王琰副教授、东南大学赵寿昌副教授参审。本书在编写过程中,参考了兄弟院校同类有关教材,在此谨向以上各位专家及兄弟院校的专家、学者表示衷心感谢。

由于编者水平有限,加之本书作为高等学校给排水专业专科系列教材的首次编写,错误和不妥之处在所难免,敬请各位读者批评指正。

目 录

绪言	1
第一章 化学反应中的能量变化	2
第一节 热力学第一定律	2
第二节 化学反应的热效应与焓变	5
第三节 盖斯定律和化学反应热效应的计算	10
思考题与习题	14
第二章 化学反应方向、限度和速率	18
第一节 化学反应方向和吉布斯函数变	18
第二节 化学反应的限度——化学平衡	30
第三节 化学反应速率	38
思考题与习题	47
第三章 溶液与相平衡	52
第一节 水的性质和溶液组分的表示	52
第二节 稀溶液的性质	55
第三节 相律和相图	62
第四节 纯物质的两相平衡	67
思考题与习题	70
第四章 水溶液中的离子平衡	72
第一节 水溶液中的单相离子平衡	72
第二节 难溶电解质的多相离子平衡	87
思考题与习题	99
第五章 氧化还原和电化学	103
第一节 原电池与电极电势	103
第二节 电极电势的应用	115
第三节 溶液的电导	120
第四节 电解	125
第五节 金属腐蚀	131
第六节 化学电源	134
思考题与习题	138
第六章 物质结构	142
第一节 氢原子结构和原子核外电子的运动状态	142
第二节 多电子原子的核外电子排布和元素周期表	150
第三节 原子结构与元素性质的周期性递变	159
第四节 化学键	164
第五节 共价分子间的相互作用力	173

第六节 晶体的内部结构	178
第七节 离子的极化	182
思考题与习题	185
第七章 配位化合物	189
第一节 配位化合物的组成和命名	189
第二节 配位化合物的价键理论和空间构型	192
第三节 配电子的生成和破坏	197
第四节 配位化合物的应用	204
思考题与习题	206
第八章 金属	209
第一节 金属的通性	209
第二节 金属各论	217
思考题与习题	232
第九章 表面现象	236
第一节 比表面、表面吉布斯函数和表面张力	236
第二节 润湿过程与浮选	240
第三节 固体表面吸附作用	242
第四节 溶液表面的吸附和表面活性物质	247
思考题与习题	251
第十章 胶体化学	253
第一节 分散系和胶体系统	253
第二节 胶体的特性	255
第三节 憎液溶胶的胶团结构	261
第四节 憎液溶胶的稳定和聚沉	263
第五节 乳状液和泡沫	266
思考题与习题	272
第十一章 有机化合物	273
第一节 有机化合物的特点和分类	273
第二节 烃	278
第三节 烃的含氧衍生物	293
第四节 烃的其他衍生物	314
第五节 天然有机物	337
第六节 离子交换树脂	349
思考题与习题	355
实验部分	363
基本操作方法	363
实验一 化学反应速率和化学平衡	365
实验二 电解质在水溶液中的离子平衡	369
实验三 氧化还原与电化学	373
实验四 金属及其化合物性质 (一)	379
实验五 金属及其化合物性质 (二)	383
实验六 配位化合物	388

实验七 比电导法测定醋酸的解离常数	391
实验八 官能团的性质	393
附录 1 我国法定计量单位	399
附录 2 一些基本物理常数	403
附录 3 一些物质的标准生成焓、标准生成吉布斯函数和标准熵的数据	404
附录 4 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的数据	407
附录 5 一些弱电解质在水溶液中的解离常数	408
附录 6 一些物质的溶度积	409
附录 7 标准电极电势	410
附录 8 一些配离子的稳定常数和不稳定常数	412
附录 9 有机化合物的命名简介	413
附录 10 四位有效数字原子量表	416
习题答案	418
参考文献	422

绪 言

给水排水工作就是和水打交道，无论是给水工程还是排水工程都和水的组成、性质、水中溶解物密切相关，相应的化学知识是培养合格的给水排水工程技术人员知识结构中不可缺少的，《给排水化学基础》是一门专业基础课。该书在中学化学的基础上，进一步学习无机化学、有机化学、物理化学、及少量的分析化学的基本知识。它与普通化学的主要区别是在内容阐述方面侧重于水处理中涉及到的化学知识，为后续给水排水专业课程的学习做铺垫。

考虑到专科特色，本书在基本理论阐述中力争做到深入浅出，简单扼要。主要理论包括：化学热力学初步认识、化学动力学初步认识、物质结构、化学平衡、相平衡、电解、电导、胶体、表面现象等。基本知识包括：化学电源，金属单质及其化合物，配位化合物，有机化合物等。

编写方法上从宏观、微观两个方面加以论述。从宏观热力学开始，引出吉布斯函数的概念，并把他应用到化学反应速率与化学平衡、相平衡、氧化还原与电化学、胶体、表面现象等有关章节中去。微观从物质结构入手，讨论原子结构、分子结构、晶体结构，并联系元素在周期表中的位置，讨论金属、配位化合物、胶体、有机化合物的性质及其变化规律。这样把物质的微观结构和宏观现象联系在一起，加深对物质从量变到质变、结构决定性质的认识。

学习《给水排水化学基础》也和学习其他课程一样，首先要对基本概念和基本理论有一个清楚的认识，才能应用这些知识去分析问题解决问题。这门课程必须以实验为基础，实验在学习中有重要地位。书本上的基本理论、基本性质要通过实验来检验。反过来通过实验又可加深对理论的理解和对性质的认识。通过实验又可以发现新问题，探讨新知识。做实验，一定要实事求是，不可马马虎虎。操作要正确，观察要认真，养成严谨的科学态度。这样才能提高分析问题和解决实际问题的能力。

在科学技术高速发展的今天，化学知识已经渗透到各个领域，需要用化学方法解决的问题越来越多。治理环境污染、保护生命之水，提供合格的饮用水和生产用水，这是给水排水工程技术人员光荣而繁重的任务。担起此重任，必须打好化学基础。

第一章 化学反应中的能量变化

介绍系统、环境、状态和状态函数的概念。运用热力学第一定律讨论恒容反应热与内能变化的关系，恒压反应热与焓变的关系，焓变与内能变化的关系。明确热化学方程式的写法，讨论盖斯定律。介绍标准生成焓的概念，掌握反应或过程中标准焓变的计算方法。

第一节 热力学第一定律

首先介绍热力学中几个常用术语。

一、系统与环境

人们为了研究问题的方便，在热力学中，先要确定研究对象的范围和界限，即把某一物体或空间人为地从其他部分中划分出来，作为研究的重点，并称之为系统。系统以外，且与系统有密切相关的部分则称为环境。例如研究氢氧化钠和硫酸在水溶液中的反应，通常就将含有这两种物质的水溶液作为系统，溶液之外的烧杯和周围的空气等就是环境。在化学反应中，一般把反应物和生成物作为系统。系统与环境之间有时不一定有明显的分界面。例如用锌粒和稀硫酸反应，属于系统的氢气若进入大气中，与环境——周围的空气就没有明确的界线。

系统与环境之间往往要进行物质和能量的交换，按交换的情况不同，可把系统分为三类：

1. 敞开系统：系统与环境之间既有物质交换又有能量交换。例如硫酸和锌粒在烧杯中反应，若把烧杯中溶液作为系统，就属于敞开系统。

2. 封闭系统：系统与环境之间只有能量交换而没有物质交换。例如稀硫酸和锌粒在烧杯中反应，若把反应物和生成物都作为研究对象，或者把此反应放在密闭容器中进行，都属于封闭系统，封闭系统是化学热力学中最常见的系统。

3. 孤立系统：系统与环境之间既没有能量交换也没有物质交换。孤立系统只是科学的抽象，实际上，严格的孤立系统是没有的，只能近似地体现。例如上述稀硫酸和锌粒的反应若在绝热很好的密闭容器中进行，则可近似地当作孤立系统。

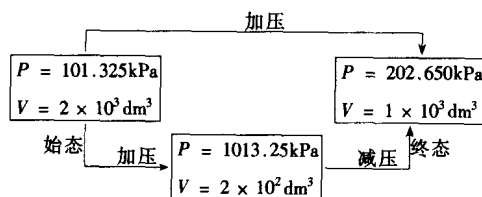
二、状态和状态函数

区别一个系统的状态通常是根椐它表现出来的一些宏观性质，如系统的温度、压力、体积、浓度、物质的量等。这些物理性质和化学性质的总和就叫系统的状态。当这些性质有确定值时，系统就处于一定的状态，若某个性质的变化，系统的状态也随之发生改变；反之，当系统的状态一定时，系统的所有性质都有确定值。所以系统的状态是它性质的综合表现，两者互为函数关系。把这些用来确定系统状态的宏观性质都叫做状态函数，

状态函数是系统本身的性质。如气体的 P 、 T 、 V 、 n 等都是状态函数，它们的数值确定了，气体的状态也就确定了。状态函数有许多性质，现介绍两点重要性质：

1. 系统的状态函数之间是相互联系的。因此只要测出某些易测的性质，就可以通过相互联系的数学式，计算出难以测量的性质的数值。这是热力学中引入状态函数概念的一个方便之处。如若把气体看成是理想气体，只要测出 P 、 V 、 T 、 n 中的任何三个数值，就可通过气体状态方程算出第四个状态函数的数值。

2. 状态发生变化，只要始、终态一定，那么状态函数的变化值即终态状态函数与始态状态函数之差，就只有唯一值，不会因始态至终态所经历的途径不同而改变。这是状态函数的重要特性。例如，将一壶水由始态 25°C 加热到终态 100°C ，无论加热的方式如何，是一次加热还是分几次加热，温度的变化值 $\Delta T = T_2 - T_1 = 100^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 75^\circ\text{C}$ ，总是定值。再如，我们讨论一定量的某理想气体的状态变化，它由始态 $P_1 = 101.325\text{kPa}$ ， $V_1 = 2 \times 10^3 \text{ dm}^3$ 变成终态 $P_2 = 202.650\text{kPa}$ 、 $V_2 = 1 \times 10^3 \text{ dm}^3$ ，可以有下列两种不同的途径：



然而不管过程是一次加压而达到终态，还是经过加压和减压两步而达到终态，只要始、终态一定，则其状态函数 (P 和 V) 的变化值就是定值。 $\Delta P = P_2 - P_1 = 202.650 - 101.325 = 101.325\text{kPa}$ ， $\Delta V = V_2 - V_1 = 2 \times 10^3 - 1 \times 10^3 = 1 \times 10^3 \text{ dm}^3$ 。任何一个物理量，一经断定属于状态函数，它必然具有这种性质。或者反过来说，若一个物理量的变化值只与系统的始态和终态有关，而与变化途径无关，它一定是状态函数。掌握状态函数的这个特性，对学习热力学是很重要的。它可以帮助判断哪些物理量是状态函数。热力学的内容，实际上就是在一定条件下，利用若干个特定状态函数来解决能量转化以及变化的方向和限度等问题。实际的变化过程是比较复杂的，利用状态函数这一特性，只要始、终态相同，就可以设想出理想的简单的途径，从而计算出状态函数的变化值，它和实际过程中所发生的状态函数的变化值相同。

根据系统的性质 (状态函数) 与系统中物质数量的关系，又可将它们分为两类：

(1) 广度性质 (又称容量性质)：如质量、体积等。此种性质在一定条件下有加和性，即其数值与系统中物质的数量成正比，是系统中各部分该性质的总和。例如一瓶氢、氧气体的质量是瓶中两种气体质量之和，本章将要学到的内能、焓等都是广度性质。

(2) 强度性质：这种性质取决于系统本身的特性，和系统中物质的数量无关，没有加和性。例如，两杯 100°C 的水混合在一起温度不会升到 200°C ，仍旧是 100°C ，故温度是强度性质。有些广度性质彼此相除后得到的是强度性质，如密度 ($d = \frac{m}{v}$)、压力 ($P = \frac{F}{S}$)、摩尔质量 ($M = \frac{m}{n}$) 等都是强度性质。

三、热力学第一定律

热力学第一定律实际上就是能量守恒定律，它是人类经验的总结，在 19 世纪中叶为

大量精确的实验所证明。它的内容是：自然界的一切物质都具有能量。能量有各种不同的形式，能够从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，而在转化和传递中能量的总数量不变。

任何物体都具有一定数量的能量。一个系统内部能量的总和，称为该系统的内能。系统的内能包括各种分子的动能，分子间的势能、电子动能、核能等等，常用符号 U 表示。由于物质内部的结构和运动形式的复杂性，因而现在还无法知道系统内能的绝对值。但热力学感兴趣的并不是系统内能的绝对值，而是系统在变化过程中吸收或释放了多少能量，也就是内能的变化值 ΔU 。

内能是系统能量的总和，只取决于状态，所以内能是一个状态函数。也就是说，系统的内能在一定状态下，只能有一个定值，其变化值 ΔU ，只决定于始、终态，而与变化途径无关。系统内能的变化可以通过功和热来确定。

如果有一系统处于某一状态，具有一定的内能 U_1 ，从环境吸收一定量的热量 q ，并从环境得到了一定量的功 w ，这个系统终止于另一状态，其内能由 U_1 变成 U_2 。根据能量守恒定律，则

$$U_2 = U_1 + (q + w)$$

或
$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w \quad (1-1)$$

这就是热力学第一定律的数学表达式。应当注意，系统从环境吸热（即环境向系统放热）时， q 为正值。系统向环境放热时， q 为负值；同样，环境向系统做功时， w 为正值，系统向环境做功时， w 为负值。例如，对于 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 的反应， q 为正值，而 w 为负值。

在利用热力学第一定律数学表达式进行计算时，要注意 ΔU 、 q 和 w 单位要一致，按照国际单位制（SI），它们都用焦耳（J）或千焦（kJ）作单位。

【例 1-1】 如果能量状态为 U_1 的某一系统，吸收了 600J 的热量，并对环境做了 450J 的功，求系统的能量变化和终态能量 U_2 。

解：根据 $\Delta U = q + w$
$$= 600 + (-450) = 150\text{J}$$

又 $\Delta U = U_2 - U_1$
$$U_2 = \Delta U + U_1 = U_1 + 150\text{J}$$

【例 1-2】 仍然是上题中能量为 U_1 的系统，如果输入系统 100J 的热量，并对系统做了 50J 的功，求系统的能量变化和终态能量 U_2 。

解：根据 $\Delta U = q + w$
$$= 100 + 50 = 150\text{J}$$

又 $\Delta U = U_2 - U_1$
$$U_2 = \Delta U + U_1 = U_1 + 150\text{J}$$

由上述两题可以看出，虽然 q 和 w 值随变化的途径不同而改变，但因为系统的始态 U_1 和终态 $U_1 + 150$ 是相同的，所以系统在这两种变化中内能的变化值相同，表明内能是一个与途径无关的状态函数。

而热和功与内能性质完全不同，它们的数值不仅取决于始态和终态，还取决于变化的

途径，途径不同，其数值也不同。所以热和功不是状态函数。例如在 101.325kPa 下将 1kg 水从 0℃（始态）升温到 100℃（终态），可有两种方式进行。

1. 将 1kg 0℃ 的水盛在传热容器中，再放入 100℃ 恒温器中，直至内外温度相同，如忽略水体积的微小变化，可认为系统在此过程中没有做功即 $w = 0$ ，而水吸收的热量为

$$q = 1000 \times 4.18 \times (100 - 0) = 418.4\text{kJ}$$

在无功过程中，系统吸收或放出的热量等于其内能变化值，这里 $\Delta U = 418.4\text{kJ}$ 。

2. 在绝热容器中用机械搅拌，用消耗功来将 0℃ 水升温至 100℃，此过程中无热量传递， $q = 0$ 。

$$\text{因 } w = 418.4\text{kJ}$$

$$\therefore \Delta U = 418.4\text{kJ}$$

即在绝热过程中，系统内能的增加值等于环境对其所做的功。

从上面计算可以看出，系统的始态和终态虽然相同，但所经过的途径不同，功和热的大小都不同，功和热都是与途径有关的过程函数，而不是系统的性质。

第二节 化学反应的热效应与焓变

化学反应发生时常常伴随着热量的放出或吸收。吸收热量的反应，称为吸热反应；放出热量的反应，称为放热反应。应用热力学第一定律，可以定量地研究化学反应中热量变化的规律。这部分内容，常称为热化学。在热化学中，常将始态和终态温度相同，只做体积功的反应或过程中，吸收或放出的热称为热效应（简称反应热）。

化学反应可以在不同条件下进行，在密闭容器中进行的反应都是在体积不变的情况下进行的，反应的热效应称为恒容反应热；而另一些在敞口容器中进行的化学反应则是在恒压条件下进行的，反应的热效应称为恒压反应热。恒压反应热和恒容反应热是不同的，下面分别介绍在化学反应中常见的这两种热效应。

一、恒容反应热及测量方法

根据热力学第一定律数学表达式：

$$\Delta U = q + w$$

式中 w 应包括体积功和非体积功两部分。因为在一般条件下的化学反应只做体积功，所以这里的 w 只指体积功。在恒压下，体积功应等于外压（ P ）与体积的变化值（ ΔV ）的乘积。

$$\text{即 } w = P \cdot \Delta V$$

若化学反应在一固定的密闭容器中进行，因为体积不变 $\Delta V = V_2 - V_1 = 0$ ，所以不可能做体积功，即 $w = 0$ ，在此情况下热力学第一定律的数学表达式为

$$\Delta U = q_v \quad (1-2)$$

q_v ，即为恒容反应热。上式表明在恒容条件下系统所放出或吸收的热量恰好等于系统内能的变化。

恒容反应热可以用弹式量热计（如图 1-1）精确的测量。在弹式量热计里有一厚壁钢制可密闭的容器叫“钢弹”，首先将已称重的反应物试样装入钢弹的样品盘中，密封后送

入一个与量热计绝热内壁紧贴在一起的金属容器中。然后在此金属容器中加入足够的已知质量的水，将钢弹淹没，最后将整个装置密闭起来。精确测定起始温度 T_1 后，用电火花引发反应。如果所测的是一个放热反应，则放出的热量完全被水和钢弹吸收，最终使系统的温度从 T_1 升高到 T_2 。假定反应放出的热量为 q ，水吸收的热量为 q_{H_2O} ，钢弹及金属容器吸收的热量为 q_b ，则有

$$\begin{aligned} q &= -(q_{H_2O} + q_b) \\ q_{H_2O} &= C_{H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot \Delta T \\ q_b &= C_b \cdot \Delta T \end{aligned} \quad (1-3)$$

式中 C_{H_2O} 为水的比热等于 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ； m_{H_2O} 是水的质量，单位是 g ； C_b 是钢弹的热容（事先已测定好），单位 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ； $\Delta T = T_2 - T_1$ ，单位 K 。从公式可知，只要准确测量出水的质量和反应前后的温度 T_1 和 T_2 ，就可以计算出该反应在恒容条件下所放出的热量。这就是恒容反应热，它在数值上等于系统内能的减少。

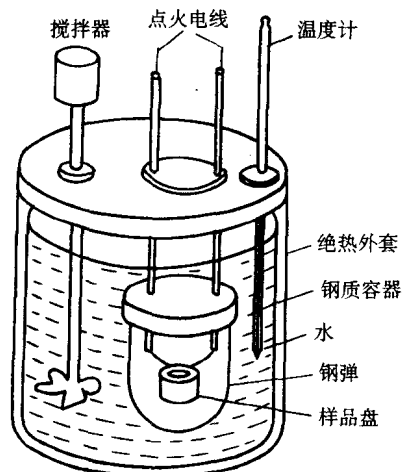


图 1-1 弹式量热计示意图

常用燃料如煤、天然气、汽油等的燃烧反应均可按此法测得反应热。

二、恒压反应热与焓变

多数化学反应是在恒压条件下进行的。例如，在敞口容器中液体的反应，在恒定压力下的气体反应（系统压力和外界压力相等）等，都属于恒压过程。如果只涉及体积功，体积由 V_1 变到 V_2 ，则

$$w = P(V_1 - V_2) = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V$$

恒压过程的热效应记为 q_p ，则热力学第一定律可改写成

$$\begin{aligned} \Delta U &= q_p + w \\ &= q_p - P\Delta V \\ U_2 - U_1 &= q_p - P(V_2 - V_1) \\ (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) &= q_p \end{aligned}$$

令 $H = U + PV$ ， H 称为焓，代入上式得

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-4)$$

上式表明，在恒压条件下的热效应 q_p 等于系统的焓的变化 ΔH （简称焓变）。

这样，焓变 ΔH 可直接表示在恒压条件下反应或过程所放出或吸收热量的多少，因此，在化学反应中就把 ΔH 直接称为恒压反应热。那么焓 H 究竟有哪些性质呢？

1. 因为 U 、 P 和 V 都是状态函数，由焓的定义式 $H = U + PV$ 可知，焓也是状态函数，其变化值 ΔH 只与系统的始、终态有关，而与途径无关。

2. 焓 H 和内能 U 一样，绝对值是无法测得的，但是它的变化值 ΔH 可以通过恒压过程的热效应测定出来。对于一个化学反应来说，规定 $\Delta H < 0$ 为放热反应， $\Delta H > 0$ 为吸热

反应。而且正反应的热效应与逆反应的热效应数值相等，符号相反，即 $\Delta H_{\text{正}} = -\Delta H_{\text{逆}}$ 。

3. 和内能 U 一样，焓 H 也是系统的一个容量性质，具有加和性。如在同样条件下，1mol 水的焓是 1g 水的 18 倍。

从上面的讨论可知，由于热与过程有关，所以恒容反应热和恒压反应热的数值可以是不同的， $q_v = \Delta U$ ， $q_p = \Delta H$ 。恒容反应热 q_v 的测定较为精确，而大多数化学反应又是在恒压下进行的，需用恒压反应热 q_p 来表示热量的变化，因此 q_v 和 q_p （或 ΔU 和 ΔH ）之间应当能相互换算。

根据 $H = U + PV$

在恒压条件下 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ 或 $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$ (1-5)

显然，恒压反应热与恒容反应热的差别，就是反应在恒压过程中所做的体积功。液态物质和固态物质的反应，其体积的变化很小， $P\Delta V$ 项完全可以忽略不计，此时 $\Delta H \approx \Delta U$ ，即两种热效应相等。当反应中有气态物质参加时，则 $P\Delta V$ 项必须计入，若将气体看作理想气体，则根据理想气体方程式，对于反应 $aA_{(g)} + bB_{(g)} = gC_{(g)} + dD_{(g)}$ 中任一种气体来说，

$$PV = n_g RT$$

在恒温恒压下，反应前后所发生的气体体积的改变 ΔV ，将反映在气体总物质的量的改变 Δn_g 上，即

$$P\Delta V = \Delta n_g RT$$

$$\Delta n_g = n_2 - n_1 = (g + d) - (a + b)$$

Δn_g 为生成物气体总的物质的量 n_2 减去反应物气体总的物质的量 n_1 ，上面关系式 $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$ 可改写成

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT \quad (1-6)$$

化学热力学表明，理想气体作等温膨胀时其内能不变，据此，对于恒温、恒压下只做体积功的一般反应来说，式中 ΔU 可用 q_v 代入进行计算，则

$$q_v = q_p - \Delta n_g RT \quad (1-7)$$

【例 1-3】 在 373.15K 和 101.325kPa 下，由 1mol 水气化成 1mol 水蒸气，在此气化过程中 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：该气化过程是相变过程，在等温等压下进行



根据

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

由于气化过程中液态水变成气态水，体积增大，即 $P\Delta V$ 不能忽略，所以 ΔU 和 ΔH 不相等，相差 $P\Delta V$ 。

由于 $V_{\text{H}_2\text{O}(l)}$ 很小，与 $V_{\text{H}_2\text{O}(g)}$ 相比较，完全可以忽略不计（在 373.15K、101.325kPa 下，1mol 水的体积只有 0.018dm^3 ，而 1mol 水蒸气的体积为 30.6dm^3 ），因此， $P\Delta V$ 可用系统中气体的 $\Delta n_g RT$ 来计算，则

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta n_g RT \\ &= \left\{ 40.63 - (1 - 0) \times \frac{8.314}{1000} \times 373.15 \right\} \\ &= 40.63 - 3.10 \end{aligned}$$

$$= 37.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【例 1-4】 将 1.000g 火箭燃料联氨 (N_2H_4) 在盛有 1200g 水的弹式量热计内燃烧尽。系统的温度从 25.00℃ 上升至 28.54℃。已知钢弹总热容 C_b 是 $840 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算 1mol 联氨在弹式量热计内燃烧的 q_v 、 w 、 ΔU 和 ΔH 各为多少?

解: (1) 先求 q_v 和 ΔU

1g 联氨燃烧的反应热为 q'_v

$$\begin{aligned} q'_v &= -(q_{\text{H}_2\text{O}} + q_b) \\ &= -(C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T + C_b \cdot \Delta T) \\ &= -(4.18 \times 1200 + 840) \times (301.69 - 298.15) \\ &= -20731 \text{ J} = -20.7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

联氨的摩尔质量为 $32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\therefore q_v = \frac{32}{1.000} \times (-20.7) = -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

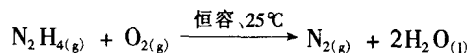
因反应在弹式量热计中进行, 是恒容过程

$$\therefore \Delta U = q_v = -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 求 w

因是恒容过程, 不做体积功, 则 $w = 0$

(3) 求 ΔH



因是恒容过程, 不能用恒压过程的公式 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ 求 ΔH , 而应该由焓的定义式推出 ΔH 的公式, 然后再进行计算。

$$H = U + PV$$

对此公式两边取增量, 则有

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

根据数学上对两个函数乘积取增量的定义

$$\begin{aligned} \Delta(PV) &= (P + \Delta P)(V + \Delta V) - PV \\ &= P\Delta V + \Delta PV + \Delta P\Delta V \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta H = \Delta U + P\Delta V + \Delta PV + \Delta P\Delta V$$

\therefore 是恒容过程 $\Delta V = 0$

$$\therefore \Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

若把所有气体都看作理想气体, 则

$$\Delta PV = V(P_2 - P_1) = V\left(\frac{n_2 RT}{V} - \frac{n_1 RT}{V}\right) = \Delta n_g RT$$

$$\therefore \Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

$$= -622 + (1 - 2) \times \frac{8.314}{1000} \times 298.15$$

$$= -664.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由以上两题可看出:

a. 在一般的反应或过程变化中, ΔH 和 ΔU 的数值相差不大, 尤其是对于变化前后都是液体或固体的系统, 两者相差更小, 基本上相等, 因而对数值要求不太准确时通常把弹式量热计测得的 ΔU 近似地当作 ΔH 。

b. 当 $\Delta n_g > 0$ (体积增大) 时, $\Delta H > \Delta U$ (例 1-3)

当 $\Delta n_g < 0$ (体积减小) 时, $\Delta H < \Delta U$ (例 1-4)

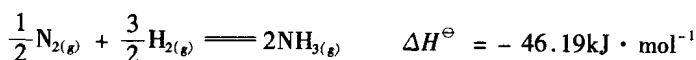
当 $\Delta n_g = 0$ (体积不变) 时, $\Delta H = \Delta U$

c. 公式 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ 只有在恒压条件下才能使用, 但是公式 $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ 无论对于有气体参加的恒温恒压或恒温恒容过程都是适用的。

三、热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式。

例在合成氨反应中, 每生成 $1\text{mol NH}_{3(g)}$ 放热 46.19kJ , 热化学方程式为

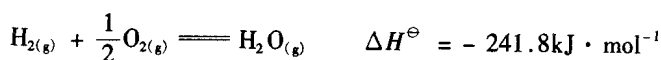
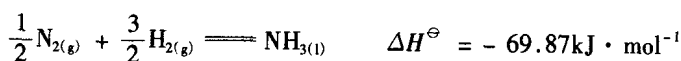


ΔH 右上角符号“ \ominus ”表示标准条件^①, ΔH^\ominus 称标准焓变。

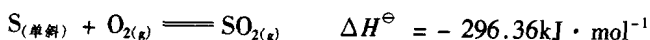
在书写热化学方程式时必须注意以下几点:

1. 注明温度、压力条件, 因为热效应或焓变的数值与温度、压力有关。一般不注明的是指标准条件, 这时的热效应称为标准热效应(标准焓变) ΔH^\ominus 。

2. 注明物质的聚集状态, 如固态(s)、液态(l)、气态(g)。因聚集状态不同, 热效应的数值也不同。如:



若物质有几种晶型, 还应注明哪一种。如:



两种热效应的差值是晶型转变过程的热效应。

3. 反应的热效应和参加反应的物质的量有关, 因此, 对于同一反应, 由于反应方程式的写法不同, 热效应的数值也不同。如合成氨反应也可表示为:



因为反应产物是 2mol 的 NH_3 , 所以热效应就应增加两倍。

4. 热化学方程式中各物质前的系数只表示物质的量 (mol), 不表示分子个数, 所以系

^① 在化学热力学中规定压力为标准压力 $P^\ominus = 101.325\text{kPa}$ (在气体混合物中, 系指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 $C^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的条件为标准条件。若某物质或溶质在标准条件下就称为处于标准状态。

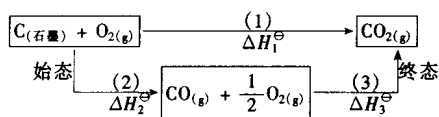
数（也称计量系数）可用分数。

第三节 盖斯定律和化学反应热效应的计算

一、盖斯定律

1840年，在热力学定律建立之前，瑞士籍俄国化学家盖斯（G.H.Hess）从分析恒压下反应热效应的实验结果，总结出一条重要定律：在恒压或恒容条件下，当系统只做体积功而不做其他功时，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。

例如在 101.325kPa 和 298.15K 下，1molC_(石墨) 完全燃烧生成 CO_{2(g)}，可以有两种途径，如下图中的（1）及（2）+（3）。



据盖斯定律，则有

$$\Delta H_1^\ominus = \Delta H_2^\ominus + \Delta H_3^\ominus$$

如果已知其中两个反应的热效应，就可算出第三个反应的热效应。碳直接燃烧为二氧化碳和一氧化碳燃烧为二氧化碳的热效应都易于直接测得，而碳和氧生成一氧化碳的反应则难于控制，其热效应不易测得。这样就可以根据上式关系计算出来。已知 $\Delta H_1^\ominus = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta H_3^\ominus = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

则

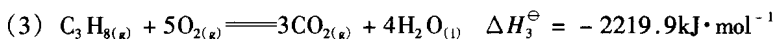
$$\begin{aligned}\Delta H_2^\ominus &= \Delta H_1^\ominus - \Delta H_3^\ominus \\ &= -393.5 - (-283.0) \\ &= -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

上述计算结果表明，碳不完全燃烧生成一氧化碳时所放出的热量仅是碳完全燃烧生成二氧化碳所放出热量的 1/4 多一点，从而可理解燃料完全燃烧的经济意义。

盖斯定律有很大的实用意义，一些难于控制、难于测定甚至难于实现的反应，都可以用盖斯定律间接算出其热效应。

为了求反应的热效应，可以借助于某些已知其热效应的反应，把要求的反应设计成分步进行。至于反应是否实际按照设计的途径进行，则无关紧要，因为它不影响 ΔH 的数值。不过若一步完成的反应是在恒压（或恒容）下进行的。则分步反应也应该在同样的条件下进行。下面就是一个实例。

【例 1-5】 已知下列各反应的热效应



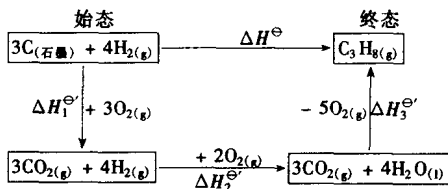
求由单质 C_(石墨)、H₂ 生成 C₃H_{8(g)} 的热效应。

解：由单质 C_(石墨) 和 H₂ 不能直接合成 C₃H_{8(g)}，其热效应只能通过计算得到。假定它

们能在标准条件下反应，其反应式为



根据已知热效应的反应设计分步反应，画出关系图：

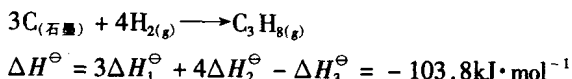
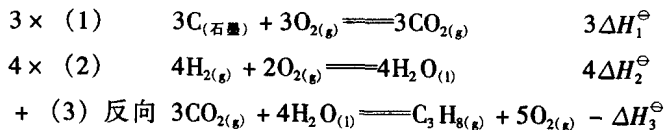


根据盖斯定律： $\Delta H^\ominus = \Delta H_1^{\ominus'} + \Delta H_2^{\ominus'} + \Delta H_3^{\ominus'}$

又因 $\Delta H_1^{\ominus'} = 3\Delta H_1^\ominus$ $\Delta H_2^{\ominus'} = 4\Delta H_2^\ominus$ $\Delta H_3^{\ominus'} = -\Delta H_3^\ominus$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta H^\ominus &= 3\Delta H_1^\ominus + 4\Delta H_2^\ominus - \Delta H_3^\ominus \\ &= 3 \times (-393.5) + 4 \times (-285.8) - (-2219.9) \\ &= -103.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

也可以利用热化学方程式之间的代数关系进行计算：



在运用代数方法进行计算时应注意，只有种类、聚集状态、温度、压力等完全相同的物质才能相加减。

在上题中，若有其他数据，还可以设计成其他途径，其结果应该是相同的。对于一个反应来说，究竟选择什么途径，完全要看有哪些数据，若有合适的数据，当然尽量选择最短的途径。

二、反应的标准焓变的计算

恒温恒压下，化学反应的热效应 (ΔH)，应等于生成物焓的总和减去反应物焓的总和，即

$$\Delta H = H_{\text{终}} - H_{\text{始}} = \sum H_{\text{生}} - \sum H_{\text{反}}$$

如果能够知道参加化学反应的各物质焓的绝对值，直接查表计算出其热效应是很方便的。但是实际上焓的绝对值是无法测定的。为此，人们想到了相对值的办法，规定出物质的相对焓值。常用的有两套标准数值。一套是关于单质和化合物的，另一套是关于水溶液中水合离子的。

1. 物质的标准生成焓

关于单质和化合物的相对焓值（见书末附录3），规定在标准条件下由指定的稳定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，用 $\Delta_f H^\ominus(298.15\text{K})$ 符号表示。 \ominus 代表