

21

世纪高等院校教材

新编普通化学

雷家珩 郭丽萍 主编



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

新编普通化学

雷家珩 郭丽萍 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是普通高等学校工科非化工专业公共课的化学基础课教材。

全书共 8 章,内容包括化学热力学基础、电离平衡、沉淀-溶解平衡、配位平衡、氧化还原平衡、电化学、物质结构基础、单质及一些重要无机化合物、高分子化合物、生命中的活性物质等,涵盖了化学的基本原理、基本方法及其具体应用。书中穿插了丰富的与生活密切相关的化学知识,并将化学的一些最新技术成果及其在现代技术领域中的应用作为阅读材料,旨在开拓学生的化学视野,提高学生对化学的学习兴趣。

本书可作为普通高等学校工科非化工专业本科生化学基础课程的教材,也可供相关专业教师、学生和自学者参考。

图书在版编目(CIP)数据

新编普通化学/雷家珩,郭丽萍主编. —北京:科学出版社,2008
21 世纪高等院校教材
ISBN 978-7-03-022426-2

I. 新… II. ①雷… ②郭… III. 普通化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 097959 号

责任编辑:杨向萍 赵晓霞 沈晓晶 张秀兰 / 责任校对:张小霞
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 3 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2009 年 3 月第一次印刷 印张:17 1/4 插页:1

印数:1—3 500 字数:326 000

定价:27.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

化学的主要任务是研究物质的变化与合成、创造新物质。自 19 世纪近代化学诞生以来,化学的理论体系和研究方法日趋完善,从而产生了一系列对人类生活有重要影响的技术成果。1867 年瑞典化学家诺贝尔(Alfred Nobel, 1833—1896)发明了可安全使用的硝化甘油炸药配方,1909 年德国化学家哈伯(Fritz Haber, 1868—1934)发明了可用于工业生产的循环制氨法,1933~1935 年德国化学家、药理学家杜马克(Gerhard Domagk, 1895—1964)等发现并证实 4-磺酰胺基-2',4'-二氨基偶氮苯对治疗人体葡萄球菌和链球菌感染有神奇的效果,1935 年美国化学家卡洛瑟斯(W. H. Carothers, 1896—1962)发明了世界上第一种合成纤维——尼龙 66……。上述一系列研究成果不仅提高了人类开发自然的能力,而且显著地延长了人类的寿命,提高了人类的健康水平。我国著名化学家、中国科学院院士徐光宪曾撰文指出:“如果没有发明合成氨、合成尿素和第一、第二、第三代新农药技术,世界粮食最少要减半,60 亿人有 30 亿会饿死;如果没有发明各种抗生素和大量的新药物的技术,人类寿命要缩短 25 年”。

化学作为一门中心学科同时也影响到其他学科和相关的技术领域。例如,20 世纪人类最伟大的发明——计算机和光纤通信,其中,计算机核心技术之一的芯片采用的超高纯单晶硅原料的制备技术,光纤通信采用的超高纯二氧化硅材料的提纯及其掺杂技术都依赖于化学。

化学在我们的生活中无处不在。普通化学是本科生的一门重要的素质教育课程,学生通过该课程的学习可更好地了解化学,掌握化学的基本知识和方法。编写过程中强调了以下几个方面:

(1) 突出化学的实用性。在加强化学基本原理教学的前提下,重点介绍一些实用的无机物及有机高分子化合物的性质、变化规律及其应用,同时增加生命化学内容,并将能源、食品、环境、材料、生命中的一些化学问题作为课程的扩展知识(用小字或加 * 表示,包括阅读材料)。

(2) 适当介绍化学原理的发展背景,并选用一些科学实例作为例题和习题。这不仅有利于学生理解化学的学科性质,而且有利于学生了解化学的思维方法,并启发学生的智慧。

(3) 力求通俗易懂,方便阅读,避免学生为了考试而死记硬背。

参加本书编写工作的有雷家珩教授、郭丽萍教授(第1~6章,第7章部分),巫辉教授(第7章部分),郑连爽教授(第8章),谢征讲师参与了第1~6章习题的素材收集。全书由雷家珩统稿。另外,参与本书整理和打印工作的还有博士生刘丹,硕士生赵晓鹏、杜小弟、屈中伟、柳璐、曾凯等。

本书的初稿曾在武汉理工大学多个院系使用,在本书的出版过程中,得到了科学出版社的大力支持,在此一并表示诚挚的感谢。

由于编者水平有限,书中不足之处在所难免,希望读者给予批评指正。

雷家珩

2008年7月

目 录

前言

第 1 章 热化学	1
1.1 化学反应的热效应及体积功	1
1.1.1 系统和环境	1
1.1.2 热力学第一定律	2
1.1.3 内能	2
1.1.4 内能的改变量与热和功的关系	2
1.1.5 吸热过程和放热过程	3
1.1.6 状态函数	3
1.2 焓及焓变	4
1.2.1 焓	4
1.2.2 反应的焓变	5
1.3 赫斯定律	8
1.4 标准生成焓及反应的标准焓变	9
1.4.1 标准生成焓	9
1.4.2 反应的标准焓变	10
阅读材料 I 能源	12
思考题	14
习题	15
第 2 章 化学反应的基本原理	18
2.1 化学反应速率	18
2.1.1 基本概念	18
2.1.2 浓度对反应速率的影响	20
2.1.3 温度对反应速率的影响	22
2.2 化学平衡	22
2.2.1 化学平衡概念	22
2.2.2 平衡常数	23
2.2.3 多相平衡	28
2.2.4 平衡常数的计算	29
2.2.5 平衡常数的应用	30

2.2.6 勒夏特列原理	33
2.3 化学反应的方向和吉布斯自由能变	36
2.3.1 熵和热力学第二定律	36
2.3.2 吉布斯自由能	40
2.3.3 自由能变化与温度的关系	41
2.3.4 非标准条件下反应自由能变化的计算	43
2.3.5 标准摩尔自由能变和标准平衡常数	43
2.3.6 如何推动非自发反应	45
阅读材料 II 食品及其营养	45
思考题	47
习题	48
第3章 水溶液化学	54
3.1 溶液的依数性	54
3.1.1 蒸气压降低	54
3.1.2 沸点升高	55
3.1.3 凝固点降低	56
3.1.4 渗透压	57
3.1.5 摩尔质量的测定	58
3.2 酸碱平衡	59
3.2.1 酸碱质子理论	59
3.2.2* 路易斯酸碱理论	62
3.2.3 强酸和强碱	64
3.2.4 弱酸和弱碱	65
3.3 缓冲溶液	74
3.3.1 同离子效应	74
3.3.2 缓冲溶液的组成和作用	75
3.3.3 缓冲溶液 pH 的计算	76
3.4 难溶强电解质的溶解平衡	80
3.4.1 溶度积常数	81
3.4.2 溶解度	82
3.5 影响难溶强电解质溶解度的主要因素	82
3.5.1 同离子效应	83
3.5.2 盐效应	84
3.5.3 pH 对溶解度的影响	85
3.5.4 生成配离子的影响	86

3.5.5* 氧化还原的影响	87
3.6 离子的沉淀和分离	87
3.6.1 溶度积规则	87
3.6.2 选择性沉淀、分步沉淀和沉淀的转化	88
3.7* 胶体	91
3.7.1 亲水溶胶和憎水溶胶	91
3.7.2 胶体的运动	92
阅读材料 III 环境化学	92
思考题	100
习题	101
第4章 电化学	105
4.1 氧化还原反应方程式的配平及原电池	105
4.1.1 半反应方程式	106
4.1.2 用半反应配平氧化还原反应方程	106
4.1.3 原电池	108
4.2 电池电动势	110
4.2.1 标准还原电极电势	110
4.2.2 氧化剂和还原剂的相对强弱	114
4.3 氧化还原反应的自发性	115
4.3.1 氧化还原反应方向的判断	115
4.3.2 电动势与自由能变化的关系	117
4.4 浓度对电动势的影响	118
4.4.1 能斯特方程	118
4.4.2 氧化还原反应的平衡常数	119
阅读材料 IV 金属的腐蚀与防护 商业电池	120
思考题	124
习题	126
第5章 物质结构基础	130
5.1 氢原子结构	130
5.1.1 原子轨道和四个量子数	131
5.1.2 氢原子的结构及其电子云分布	133
5.1.3 氢原子的电子角度分布	136
5.2 多电子原子的结构	137
5.2.1 屏蔽效应和钻穿效应	137
5.2.2 多电子原子的轨道能级交错	137

5.2.3 多电子原子的核外电子排布	138
5.2.4 核外电子排布的周期性	140
5.3 元素周期律及元素某些性质的周期性	142
5.3.1 原子半径	143
5.3.2 电离能	145
5.3.3 电子亲和能	146
5.3.4 电负性	147
5.4 金属键与金属晶体	148
5.5 离子键与离子晶体	150
5.6 共价键与分子的结构	151
5.6.1 共价键及其特性	151
5.6.2 VB 理论	154
5.6.3 杂化轨道理论	156
5.7 分子间作用力	160
5.7.1 范德华力	160
5.7.2 氢键	161
阅读材料 V 核旋转和磁共振成像	163
思考题	164
习题	164
第 6 章 单质及一些重要无机化合物	167
6.1 金属、非金属和准金属	167
6.1.1 金属单质	167
6.1.2 非金属单质	170
6.1.3 准金属单质	172
6.2 几种特殊的无机化合物	174
6.2.1 含卤化合物	174
6.2.2 氧化物	176
6.2.3 硼化物和碳化物	179
6.2.4 硅酸盐	180
阅读材料 VI 金属材料 and 无机非金属材料	182
思考题	185
习题	186
第 7 章 高分子化合物	189
7.1 高分子化合物概述	189
7.1.1 高分子化合物的基本概念和特征	189

7.1.2 高分子化合物的命名和分类	190
7.1.3 高分子化合物的合成	195
7.2 高分子化合物的基本结构和基本特性	196
7.2.1 弹性和塑性	197
7.2.2 力学性能	199
7.2.3 电绝缘性	200
7.2.4 溶解性	200
7.2.5 化学稳定性和老化	202
7.3 有机高分子材料及其应用	203
阅读材料 VII 高分子材料	206
思考题	212
习题	213
第 8 章 生命化学	215
8.1 生命的元素组成和无机分子	215
8.1.1 生命的元素组成	215
8.1.2 生命的无机分子	216
8.2 生物大分子	217
8.2.1 糖类	217
8.2.2 脂类	220
8.2.3 蛋白质	222
8.2.4 酶	227
8.2.5 核酸	230
8.2.6 新陈代谢	233
阅读材料 VIII 基因工程	239
思考题	243
习题	243
习题参考答案	245
附录	253
附录 1 水的性质	253
附录 2 一些物质的标准热力学数据	254
附录 3 离解平衡常数	260
附录 4 标准电极电势	263

第1章 热化学

化学研究的一个重要内容是化学反应中能量的产生和转化问题。例如,人体摄取食物以提供生命所需要的能量,煤燃烧产生热能并可以转化为电能,炸药和火箭推进燃料可以用于国防和人类的太空探测活动。化学反应都包含有能量的变化,现代人类社会生活中有90%以上的能量来自化学反应,如煤、石油和天然气的燃烧等。

热化学(thermochemistry)研究化学反应中的热效应及其变化规律。这个领域的研究始于欧洲工业革命时期。对热、功和燃料燃烧产生的能量之间关系的研究,有效地提高了当时蒸汽机的做功能力。

1.1 化学反应的热效应及体积功

1.1.1 系统和环境

在研究能量的变化时,研究的对象称做**系统(system)**或**体系**,系统周围的部分称做**环境(environment)**。一个化学反应,通常化学试剂构成系统,容器和系统以外的其他部分则称为环境。通常只与环境交换能量而不交换物质的系统叫做**封闭系统^①(isolated system)**,如密闭容器中的系统,是最容易研究的系统。例如,考察一个气缸中待燃烧的氢气和氧气的混合物(图1.1),氢气和氧气即为系统,气缸、活塞以及其他相关部分则为环境。如果氢气和氧气反应生成水,就会放出热量:



虽然系统中氢原子和氧原子的化学形态发生了变化,但系统并没有失重或增重。系统与环境间没有发生物质交换,但却与环境以热和功的形式交换了能量。

与封闭系统相对,当与环境之间既有物质交换,又有

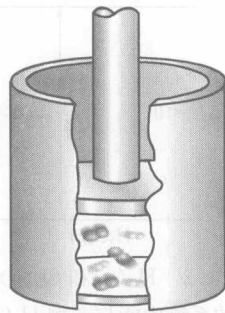


图1.1 H_2 和 O_2 在密闭的金属气缸中燃烧构成封闭系统

^① 除封闭系统和敞开系统外,为讨论问题方便,热力学上还定义有孤立系统和绝热系统等。孤立系统与环境既没有能量交换,也没有物质交换。而绝热系统是指与环境只有功交换的系统。

能量交换时,则称做敞开系统。例如,一杯热水,它既向环境中释放出能量,又不断有水分子以蒸汽形式逸出,这就是一个典型的敞开系统。

1.1.2 热力学第一定律

能量既不会凭空产生,也不会凭空消失,但可以从一种形式转变成另一种形式。系统失去的能量必定被环境所得到,反之亦然。这一重要而基本的原理称做热力学第一定律,也称做能量守恒定律(principle of conservation of energy)。要定量地运用这个定律,必须更精确地定义系统的能量。

1.1.3 内能

系统的总能量是指组成它的各部分的所有动能和势能的总和。对于图 1.1 中氢气和氧气的系统,总能量不仅包括 H_2 和 O_2 分子各自的运动能量和相互作用,还包括组成它们的原子核和电子的能量^①,这个总能量称做系统的内能(inner energy),用 U 表示。对于一个给定的系统,其内能有一个固定的值。能量是一个广延量(见 1.3 节),一个系统的总的内能正比于该系统中物质的总质量。

由于系统的内能包含许多种运动和相互作用,不能测得系统微粒拥有的能量的准确值,但能测出系统发生化学和物理变化后的内能改变量。

将系统在终态与始态之间的内能差值定义为系统的内能改变量,用 ΔU 表示:

$$\Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{初}} \quad (1.1)$$

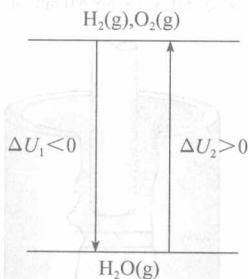


图 1.2 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 组成的系统内能与产物 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的内能间的关系

ΔU 包含两方面的意义:数字和单位表明变化量,符号表明能量转移的方向。当 $U_{\text{终}} > U_{\text{初}}$ 时 ΔU 为正,表示系统从环境中得到能量;当 $U_{\text{终}} < U_{\text{初}}$ 时 ΔU 为负,表示系统失去能量并传递给了环境。

化学反应中系统的始态是指反应物所处的状态(包括质量、温度、压力、体积、聚集状态等),而终态是指产物所处的状态。当氢气和氧气反应生成水时,系统失去的能量以热的形式释放给环境,产物所拥有的内能少于反应物,从而过程的 ΔU 是负值。这说明始态时反应物氢和氧的内能比终态水的内能大,如图 1.2 所示。

1.1.4 内能的改变量与热和功的关系

封闭系统与环境之间以功和热的方式交换能量。系统改变的能量可以以热的

^① 内能包括分子的平动能、转动能和振动能,以及分子间的吸引与排斥能、分子内原子间的相互作用(化学键)能、原子内核与电子的作用能、核内基本粒子的相互作用能等。

形式传递给环境或从环境中吸收能量,也可以以功的形式与环境交换,由此可以写出热力学第一定律的代数式。

当一个系统发生化学或物理变化时,它的内能的改变量 ΔU 等于系统吸收或放出的热量 Q 加上环境对系统所做的功或系统对环境做的功 W ,即

$$\Delta U = Q + W \quad (1.2)$$

热力学规定,当系统从环境中吸热时 Q 为正值,当系统对环境做功时, W 为负值。换句话说,系统吸收热和环境对系统做功都增加了系统的内能。相反,系统放出的热和系统对环境所做的功都为负值,它们降低系统的内能。

化学反应中系统对外所做的功主要有体积功(又称机械功或膨胀功)和电功。本章主要考虑体积功,电功将在第4章专门讨论。

【例 1.1】 点燃图 1.1 中所示的气缸中的氢气和氧气,系统放出 1.15 kJ 热量。气体受热膨胀引起活塞上升,膨胀气体对环境做了 0.48 kJ 的功,系统内能的变化量是多少?

解 已知热由系统传给环境,且系统对环境做功。因此 Q 和 W 都是负值: $Q = -1.15$ kJ, $W = -0.48$ kJ。根据式(1.2),体系内能的变化量 ΔU 为

$$\Delta U = Q + W = -1.15 \text{ kJ} + (-0.48 \text{ kJ}) = -1.63 \text{ kJ}$$

即系统传递给环境的能量为 1.63 kJ。

1.1.5 吸热过程和放热过程

系统的热传递是热化学讨论的重要内容。当一个过程从环境中吸收热量时,称该过程是**吸热过程**(endothermic course)。在吸热过程中,热量从环境流入系统。例如,冰融化是一个吸热过程。用手触摸正在融化的冰块时,会感觉到冷,这是因为热由手传给了冰块。固体 NH_4SCN 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在室温下混合是一个典型的吸热反应的例子,该反应可使体系的温度从 20°C 降到 -9°C 。当一个过程向环境释放热量时,称该过程是**放热过程**(exthothermal course)。在放热过程中,热由系统传递给环境。如果触摸一个发生放热反应的容器,会感觉到“热”。汽油燃烧是一个强放热过程,Al 粉与 Fe_2O_3 粉末的反应是一个剧烈的放热过程。

1.1.6 状态函数

内能是一个**状态函数**(function of state)。系统的内能由它的状态决定,系统的状态包括系统的温度、压力、物质的量、物质的聚集状态等。由于 U 是状态函数,所以 ΔU 取决于系统的始态和终态,而与过程无关,即 ΔU 与路径无关。

并不是所有的热力学量都是状态函数,例如,在一个给定的过程中系统释放或吸收的热量 Q 和所做的功 W 不是状态函数,它们取决于过程变化的途径。也就

是说,对于一个系统给定的过程(ΔU 相同),若过程变化的途径不同,则 Q 和 W 是不同的。

1.2 焓 及 焓 变

1.2.1 焓

自然界包括生命系统在内的大多数物理变化和化学变化是在大气环境中发生的。实验室中的化学反应一般也是在与大气相通的容器中进行的,例如,烧杯和试管中的反应。这种与环境既有能量交换又有物质交换的系统称为敞开系统(open system)。大多数在常温常压下没有气体参加的反应由于系统的体积变化很小,所做的体积功也小,因此其能量的变化主要是恒压条件下的热传递。

恒压条件下体系吸收或放出的热量,可以通过定义焓(enthalpy)来表达。焓以符号 H 来表示:

$$H = U + pV \quad (1.3)$$

式中, U 为系统的内能; p 为系统的压力; V 为系统的体积。焓也是一个状态函数,因此系统的焓也只取决于它所处的状态。

在讨论内能时曾指出系统的内能不能测量,但能测量内能的变化量 ΔU 。同样,不能测量系统的焓,但能测量焓的变化量,简称焓变,以符号 ΔH 来表示。可以证明焓变 ΔH 在数值上等于恒压条件下系统得到或失去的热量^① Q_p :

$$\Delta H = H_{\text{终}} - H_{\text{始}} = Q_p \quad (1.4)$$

式中,热量 Q 的下标表示压力恒定。只有在恒压且不做非体积功的条件下,热的传递量与焓的变化量才相等。

ΔH 的符号表示体系在恒压过程中热传递的方向。 ΔH 为正值(也即 Q_p 为正值)表明系统是一个吸热过程。 ΔH 为负值表明系统是一个放热过程。

H 是一个状态函数,这与前面讨论的 Q 不是状态函数并不矛盾,因为只有在恒压这一特殊条件下 ΔH 才与 Q_p 相等。因此,可以直接用过程的焓变 ΔH 来表示系统在恒压条件下的热效应。

ΔU 、 ΔH 和体积功的关系

从方程式 $\Delta U = Q + W$ 可知,体系发生变化所做的功是内能变化的一部分。而方程式 $\Delta H = Q_p$ 表明,在恒压条件下系统的焓变等于系统所吸收或放出的热量。为了进一步说明体系 ΔU 、

^① 由于系统的反应热 Q 和所做的功 W 与过程变化的途径有关,且环境对系统做功为正,所以在恒压条件下, $\Delta U = Q_p + p(V_1 + V_2)$,即 $\Delta U = Q_p + p\Delta V$ 。而在恒压条件下, $\Delta H = H_1 + H_2 = \Delta(U + pV) = \Delta U + p\Delta V$ 。比较上述两式即有 $\Delta H = Q_p$ 。

ΔH 和体积功的关系,以图 1.3 的等压系统为例考察密封在气缸中的气体反应。假设气缸放在大气中,则该反应气体不仅与环境有热量的交换而且还可能做体积功。

假设环境给系统的作用力为 F ,气缸的底面积为 A ,则系统的压强 $p=F/A$ 。若活塞无质量,则作用在系统上的压强即为大气压。

当气缸中的反应气体膨胀导致活塞移动一段距离 Δh 时,则系统所做的机械功等于活塞移动的距离乘以作用在活塞上的作用力:

$$W = F \times \Delta h = p \times A \times \Delta h = p \times \Delta V$$

由于系统对环境做功,功的符号为负:

$$W = -p\Delta V \quad (1.5)$$

因此,反应气体内能的总改变量可表示为

$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V = \Delta H - p\Delta V \quad (1.6)$$

即

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1.7)$$

或

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (1.8)$$

恒容反应热与化学反应热的测量

化学反应热的测量通常在弹式量热计中进行。在此条件下,系统处于恒容状态($\Delta V=0$),因此对环境不做体积功,所测量的反应热称为恒容反应热。由于系统对环境不做体积功,所以系统向环境所传递的热量等于内能的改变量:

$$\Delta U = Q_v \quad (\text{恒容}) \quad (1.9)$$

式中,下标 V 表示恒容状态。

而在恒容条件下,反应的焓变:

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U \quad (\text{恒容}) \quad (1.10)$$

式(1.10)表明,在恒容条件下,系统内能的改变量 ΔU 等于 ΔH 。对于理想气体,内能是温度的函数,因此,根据式(1.8)和式(1.9)可得

$$Q_p = Q_v + p\Delta V$$

1.2.2 反应的焓变

因为 $\Delta H = H_{\text{终}} - H_{\text{始}}$, 化学反应的焓变由产物的焓减去反应物的焓,得

$$\Delta H = H(\text{产物}) - H(\text{反应物}) \quad (1.11)$$

一个化学反应^①的焓变称做反应焓或反应热,通常用 ΔH 表示。

^① 除化学变化外,物理变化也有焓变,如水的蒸发、冰的融化以及碘的升华等。由于焓是状态函数,系统物理变化的焓变计算与化学变化的焓变计算公式相同。

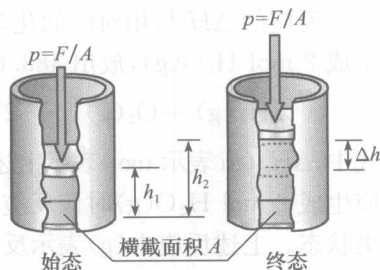


图 1.3 封闭的气体通过移动活塞对环境做功

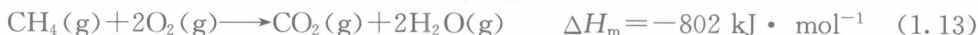
反应的 ΔH 与相对应的化学方程式写在一起很方便。例如, 2 mol 氢气燃烧生成 2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 放出 483.6 kJ 的热量, 即



式中, ΔH_{m} (m 表示 mol) 表示上述反应的摩尔焐变, 即 2 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时该反应所放出的热量。注意: 必须注明反应物和产物的聚集状态。上述反应中 (g) 表示反应物为气态, 相应的固体物质记为 (s), 液体物质记为 (l)。 ΔH_{m} 写在平衡方程式的末尾, 其数值与平衡方程式中反应物和产物的配平系数有关。这种表示化学反应相应焐变的平衡方程式称做热化学方程式。

焐的概念和热化学反应方程式的注意事项:

(1) 焐是一种广延性质的量。 ΔH 正比于过程中消耗的反应物的量。以 CH_4 形成 CO_2 的燃烧反应为例, 在常压系统中, 燃烧 1 mol 的 CH_4 会产生 802 kJ 热量。



相应的 2 mol 的 CH_4 和 4 mol 的 O_2 燃烧会产生 1604 kJ 的热量。

(2) 逆反应的焐变与正反应的焐变数值相等, 符号相反。例如, 当反应式 (1.13) 逆向进行时, 过程的 ΔH_{m} 是 $802 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



这个关系如图 1.4 所示。

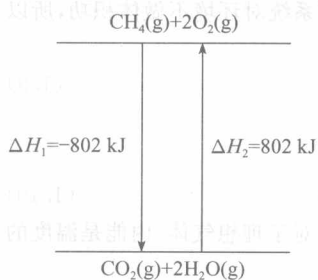
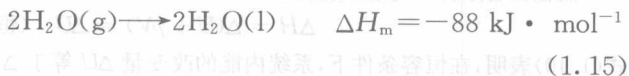


图 1.4 正、逆反应焐变示意图

(3) 反应的焐变取决于反应物和产物的状态。

如果甲烷燃烧得到的产物是液态的 H_2O 而不是气态的 H_2O , ΔH_{m} 将会是 $-890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因为当 2 mol 气态水凝聚成液态水时放出 88 kJ 的热量。



所以, 热化学反应方程式中反应物和产物的状态必须是明确指定的。另外, 如果没有特别注明, 通常假定反应物和产物是在大气压环境和 298 K (25 °C) 的条件下。

系统的焐变可衡量该系统储存了多少热量, 如同系统的势能或热容一样。氢气燃烧是强放热反应, 表明产物较反应物有较低的焐值, 而且反应一旦开始, 就能产生很强的爆炸力, 其反应的 ΔH_{m} 是负的, 且绝对值很大。

焐变的大小对于判断化学反应的方向是十分重要的。 ΔH_{m} 能直接由实验测定或利用热力学第一定律由相关的其他反应的焐变计算得到。

【例 1.2】在常压系统中燃烧 4.5 g 甲烷, 放出多少热量?

解 根据反应式(1.13), 常压下 1 mol CH_4 燃烧产生 802 kJ 的热量。由于 1 mol CH_4 的质量为 16.0 g, 所以系统放出的热量:

$$Q_p = \frac{4.50 \text{ g}}{16.0 \text{ g}} \times (-802 \text{ kJ}) = -226 \text{ kJ}$$

负号表示系统释放给环境 226 kJ 的热量。

热容和比热容

化学反应的 ΔH 可以通过测量该反应常压下的热效应得到。当系统吸热或放出热量时, 伴随着温度的改变, 测量这种温度的变化, 即可计算出相应的化学反应的热量。

反应热的计算需要参与反应的各种物质的比热容和热容。物质每升高 1 K 所需吸收的热量叫做该物质的热容, 热容符号为 C , 单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。物质的热容越大, 升高一定的温度所需的热量就越大。热容分为等压热容 C_p 和等容热容 C_v 。

1 mol 物质的热容叫做摩尔热容。1 g 物质的热容叫做比热容(图 1.5), 其单位为 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。表 1.1 列出了一些物质在 298 K 时的比热容数据。

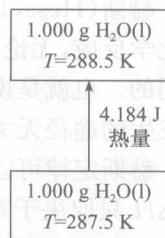


图 1.5 1 g $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 从 14.5 °C 升高到 15.5 °C 吸收 4.184 J 的热量

表 1.1 一些物质在 298 K 时的比热容

单 质	比热容/ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	化合物	比热容/ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{N}_2(\text{g})$	1.04	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	4.18
$\text{Al}(\text{s})$	0.90	$\text{CH}_4(\text{g})$	2.20
$\text{Fe}(\text{s})$	0.45	$\text{CO}_2(\text{g})$	0.84
$\text{Hg}(\text{l})$	0.14	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	0.82

经验表明, 化学反应的方向可以通过反应的焓变大小进行初步判断。因为绝大多数化学反应是放热的, ΔH_m 越负则反应越易进行。例如, $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 的燃烧是强放热反应:



在这个反应中, 大量的热由系统传递给环境。一般来说, 系统内能减少, 以热量的形式传递给环境, 对反应是有利的。

但有少数吸热反应在没有任何外力的作用下也能自发进行。例如, 冰的融化是一个吸热过程:



温度高于水的凝固点(0°C)时, 冰就会融化, 而在温度低于 0°C 时水会凝固成冰。它们都是自发过程(spontaneous course)。所谓自发过程, 是指在一定条件下, 不