



TEACHING MATERIALS
FOR COLLEGE STUDENTS

□□□□□□□□□□

大学化学

□□□□□□□□□□

College Chemistry

罗立文 吕仁庆 主 编



中国石油大学出版社
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM PRESS



TEACHING MATERIALS
FOR COLLEGE STUDENTS

高等学校教材

大学化学

主 编 罗立文 吕仁庆
副主编 曹作刚 冯锡兰 李汝奕
曾景斌 王淑涛 戴昉纳

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/罗立文,吕仁庆主编. —东营:中国
石油大学出版社,2017.9

ISBN 978-7-5636-4581-7

I. ①大… II. ①罗… ②吕… III. ①化学—高等学
校—教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 292183 号

中国石油大学(华东)规划教材

书 名: 大学化学

主 编: 罗立文 吕仁庆

责任编辑: 高 颖(电话 0532—86983568)

封面设计: 赵志勇

出 版 者: 中国石油大学出版社

(地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号 邮编: 266580)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子邮箱: shiyoujiaoyu@126.com

排 版 者: 青岛友一广告传媒有限公司

印 刷 者: 青岛国彩印刷有限公司

发 行 者: 中国石油大学出版社(电话 0532—86981531, 86983437)

开 本: 185 mm×260 mm

印 张: 24.25

插 页: 1

字 数: 590 千字

版 印 次: 2017 年 9 月第 1 版 2017 年 9 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-5636-4581-7

印 数: 1—4 500 册

定 价: 49.00 元

前 言

20 世纪中叶至今的近 80 年间,化学有了飞速的发展。一方面,从研究物质的组成、结构、性质及反应规律的角度出发,化学理所当然地成为现代科学技术与工程技术的基础;另一方面,化学的发展也大大得益于广泛吸收其他学科的新思想和新技术。21 世纪的发展把人们带入一个全新的时代,知识的信息量空前增大,学科之间的交叉渗透进一步增强,科学技术成果转化为生产力的周期也必迅速加快,化学学科正面临着新的挑战。如何加速对各种化学过程的开发和反应理论的研究,从而寻求最佳的反应途经;如何将物质结构理论提升至新水平,以便充分利用结构与性能的关系,设计或合成出新的高品质物质;如何利用计算机技术寻求新的分析测试方法,已经成为化学学科发展的主要方向。化学在生命科学、材料科学、新能源探索 and 环境保护等研究领域所起的作用已成为目前乃至今后的研究热点,充分体现出化学学科举足轻重的地位。随着社会的化学化和化学的社会化的广泛深入与发展,化学知识已成为人类赖以生存和发展进步的必备知识。

高等院校作为创造新的科学及文化和培养高级人才的基地,不仅要适应新世纪的要求,更要起到促进和催生的作用。化学在现代科学技术及人才培养方面具有至关重要的作用,这一点已为发达国家的长期发展实践所证实,也得到了我国科技界及教育界有识之士的普遍认同。近年来,国内各高等院校面向 21 世纪深入进行教学改革,不但理工科的非化工类专业普遍增设了“大学化学”课程,而且文科类、管理类专业也在开设不同类型的化学课程。所以,现在值得讨论的已不再是“需不需要上这门课”,而是“如何上好这门课”的问题。

“大学化学”课程简明地介绍化学学科的一般原理,目的在于使学生在掌握本专业基础知识的同时建立起从微观(分子、原子)角度审视世界的思想,以使其在今后的实际工作中考虑问题的角度和层次更加全面,解决实际问题的方法和手段更多,以适应现代社会对科技人才的更高要求。这也是强化大学生素质教育的一项重要内容,亦是培养全面发展的高素质工程技术人员知识结构和能力的重要组成部分,在化学和工程之间起着桥梁作用。

为了上好“大学化学”这门课,使其发挥应有的作用并达到预期目的,中国石油大学(华东)理学院组织开展了“大学化学”教学改革和课程建设的专项研究,就教学大纲、教学内容、教学方法、教学环节的衔接等一系列问题进行了探索,经过充分酝酿、讨论、编写和修改,最终形成了一套包括《大学化学》《大学化学实验》《大学化学 CAI 课件》《大学化学学习指导》等四部分的“关联式、立体化”的大学化学教材体系。

在教材的编写过程中,作者注重高水平、高起点,注重反映化学在现代科技中的应用,并结合时代发展引进新的内容;根据不同专业的需求拓宽知识面,体现与时俱进的特点;注重激发学生学习化学的兴趣,注重学生自学能力和思维方法的培养;通过思考题和习题的训练,力求使学生在接受知识的同时学习科学的思维方法,增强创新能力;在有限的篇幅中尽可能体现对基本原理的论述“少而精”、对基础知识和拓展内容的介绍“广而新”的原则,较好

地解决内容与篇幅的矛盾;为了实现与时俱进与双语教学,利于我国学生的化学英语训练和外国留学生的化学汉语能力培养,将重要的章节(电解质溶液、氧化还原反应、配合物、无机物)进行中英文对照。本教材共有 13 章,分成 3 个层次,其中第 1 至第 4 章为宏观线,从反应的原理入手,介绍平衡常数在电解质溶液中的反应与氧化还原反应;第 5 至第 8 章为微观线,从原子结构、分子结构与晶体结构出发,介绍配位化合物与无机化合物的化学性质;第 9 至第 13 章为当前大家所关心的化学热点问题,介绍化学与环境、材料、能源、生活、生命等内容,供不同专业选择学习。本书可作为高等工科院校非化工类各专业本科生的教材,也可供广大大学化学教师和其他相关教师教学时参考。

本教材由罗立文教授、吕仁庆副教授任主编,曹作刚副教授、冯锡兰副教授、李汝奕副教授、曾景斌副教授、王淑涛副教授、戴昉纳副教授任副主编。曹作刚撰写第 1 章和第 11 章;罗立文撰写第 2 章、第 4 章和第 6 章,与曾景斌共同撰写英文第 4 章;冯锡兰撰写第 3 章、第 7 章和第 8 章;李汝奕撰写第 5 章和第 9 章;吕仁庆撰写第 12 章、第 13 章及英文第 3 章和第 7 章,与冯锡兰、戴昉纳共同撰写英文第 8 章,与王淑涛共同撰写英文第 3 章、第 4 章、第 7 章和第 8 章的习题;王淑涛撰写英文 3.3 节;曾景斌撰写英文 3.4 节和第 10 章。作者对书稿进行了认真的校对,罗立文通审了全稿。

本教材的编写参考了部分国内外教材和文献(列于书后),在此谨向各位作者表示深深的谢意。本教材体系已在中国石油大学(华东)试用了 8 届,收到了良好的教学效果,而且在校内试用期间得到了任课教师和学生的宝贵意见,在此一并表示感谢。

本教材在教学过程中已经过多次修改,但限于作者水平,书中仍难免有不当之处,恳请读者提出宝贵意见,以便将来进一步改进与提高。

作 者

2017 年 6 月

目 录

第 1 章 化学热力学基础	1
1.1 基本概念	1
1.2 热力学第一定律	5
1.3 热化学	5
1.4 化学反应的方向与吉布斯自由能	14
习 题	20
第 2 章 化学反应速率与化学平衡	22
2.1 化学反应速率及其表示方法	22
2.2 反应速率理论简介	23
2.3 影响反应速率的因素	24
2.4 化学反应进行的限度和化学平衡	28
习 题	33
第 3 章 电解质溶液	36
3.1 强电解质和弱电解质	36
3.2 弱电解质的解离平衡	37
3.3 酸碱理论	44
3.4 盐类水解	46
3.5 多相离子平衡	48
习 题	53
Chapter 3 Electrolyte Solutions	56
3.1 Strong Electrolytes and Weak Electrolytes	56
3.2 Dissociation Equilibrium of Weak Electrolytes	57
3.3 Acid-base Theory	66
3.4 Hydrolysis of Salts	69
3.5 Multiphase Ionic Equilibrium of Insoluble Electrolytes	71
Exercises	79
第 4 章 氧化还原反应与电化学	82
4.1 氧化还原方程式的配平	82
4.2 原电池与电极电势	86

4.3	电极电势的应用	92
4.4	电 解	94
4.5	金属的腐蚀与防护	96
4.6	化学电源	100
	习 题	104
Chapter 4 Redox Reaction and Electrochemistry		107
4.1	Balancing Redox Equation	108
4.2	Galvanic Cell and Electrode Potential	113
4.3	The Application of Electrode Potential	120
4.4	Electrolysis	123
4.5	The Corrosion and Protection of Metal	125
4.6	Electrochemical Power Source	130
	Exercises	135
第5章 原子结构和元素周期系		138
5.1	玻尔氢原子模型	138
5.2	微观粒子的运动特征	141
5.3	量子力学的原子结构模型	142
5.4	核外电子分布规律	147
5.5	元素性质的周期性	156
	习 题	160
第6章 化学键、分子结构和晶体结构		163
6.1	键参数	163
6.2	离子键	164
6.3	价键理论	164
6.4	分子的空间构型	168
6.5	分子间力和氢键	173
6.6	晶体结构	178
	习 题	183
第7章 配位化合物		185
7.1	配合物的基本概念	185
7.2	配合物的化学键理论	189
7.3	配位平衡及平衡移动	193
	习 题	198
Chapter 7 Coordination Compounds		200
7.1	The Basic Concept of Complexes	200
7.2	Chemical Bonding Theory of Complexes	206

7.3 Coordination Equilibrium and Its Balance	211
Exercises	218
第 8 章 无机化合物	220
8.1 卤化物	220
8.2 氧化物	224
8.3 硫化物	227
8.4 几种重要主族元素的含氧酸盐	228
8.5 几种重要副族元素的化合物	231
习 题	235
Chapter 8 Inorganic Compounds	237
8.1 Halide	237
8.2 Oxide	242
8.3 Sulfide	246
8.4 Several Oxyacid Salt of Important Main Group Elements	247
8.5 Several Important Compounds of Subgroup Elements	252
Exercises	258
第 9 章 化学与环境	261
9.1 人类与环境	261
9.2 大气污染	263
9.3 水体污染	272
9.4 土壤污染	280
习 题	284
第 10 章 化学与材料	285
10.1 化学在材料发展过程中的作用	285
10.2 金属材料	286
10.3 无机非金属材料	293
10.4 高分子材料	299
习 题	304
第 11 章 化学与能源	306
11.1 能源的分类	306
11.2 燃料能源	307
11.3 氢能源	314
11.4 太阳能	317
11.5 核能源	319
11.6 生物质能	325
11.7 化学电源	328

《《 大学化学	
11.8 其他能源	328
习 题	330
第12章 化学与生活	331
12.1 表面活性剂化学	331
12.2 调味品	334
12.3 日用品	338
12.4 化学与农药	343
12.5 涂 料	345
12.6 染 料	349
习 题	350
第13章 化学与生命	351
13.1 生命元素	351
13.2 自由基与人体健康	353
13.3 维生素与人体健康	354
13.4 激 素	355
13.5 抗生素	356
13.6 毒 品	358
13.7 糖 类	360
13.8 蛋白质	363
习 题	367
附 录	370
参考文献	379

第1章

化学热力学基础

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学,化学反应是化学研究的核心内容。化学反应的过程是组成物质分子的原子在新的条件下重新组合的过程,总是伴随着能量的变化。例如,煤的燃烧会放出大量的热量,镁条在燃烧时会产生大量的热量并放出耀眼的光,叶绿素在太阳光的照射下可使二氧化碳和水转化成糖类。研究化学反应和相变过程中能量转换规律的科学称为化学热力学。

1.1 基本概念

1.1.1 体系和环境

宇宙间各事物总是相互联系和相互影响的。为了研究方便,常常把要研究的对象和周围的事物人为地分开,这些被研究的对象称为体系,而体系以外与体系有密切关系和相互影响的其他事物和空间称为环境。例如,研究盐酸与金属锌的反应,容器(如烧杯)中的盐酸溶液、金属锌和生成的氢气组成体系,而烧杯和液面上的空气及其外部空间即为环境。

根据与环境关系的不同,体系可以分为三类:

(1) 敞开体系。与环境之间既有物质交换又有能量交换的体系称为敞开体系。例如,盐酸与金属锌在敞口的烧杯中进行反应,组成的体系即为敞开体系,反应生成的氢气和产生的热量可以扩散到环境中。

(2) 封闭体系。与环境之间只有能量交换而无物质交换的体系称为封闭体系。例如,盐酸与金属锌在密闭的容器中进行反应,组成的体系即为封闭体系,体系中只有产生的热量可以扩散到环境中。

(3) 孤立体系。与环境之间既无能量交换也无物质交换的体系称为孤立体系。例如,反应在一个密闭、绝热的容器中进行可形成孤立体系,当然,这只是科学上的抽象,严格意义上的孤立体系是没有的,只能近似地体现。例如,保温瓶中的水可以近似看成孤立体系。

根据体系中组成的不同还可将体系分成单相系和多相系。

在体系中,具有相同物理、化学性质的均匀部分称为体系的相。不同的相之间有明确的界面,一般可以用机械的方法分开。

(1) 单相系(均匀系)。只有一个相的体系称为单相系。

(2) 多相系(不均匀系)。有两相或两相以上的体系称为多相系。

气体物质及其混合物一般为均匀的单相。对于两种液体物质,若相互溶解,则形成一个

相(如酒精和水);若互不相溶,则混合时形成有明显界面分开的两个液相(如油和水)。固体物质较为复杂,它有晶态和非晶态之分,晶态中又有多种结构,分属不同的相。一般由不同物质组成的体系为多相系,而同一种物质也可能因晶态不同构成多相系。例如,碳的三种同素异形体石墨、金刚石和 C_{60} 为三个相。同一物质在不同的温度下会有不同的相,例如水和冰。在 273.15 K, 610.62 Pa 时,冰、水、水蒸气三相长期共存,该温度和压力条件被称为水的三相点。

同一物质的气相、液相、固相间的相互转化称为相变。固态物质不同晶型间的转化也属相变。例如,水蒸气冷凝是相变,水结成冰也是相变,而石墨变成金刚石亦是相变。

1.1.2 状态与状态函数

描述一个体系,必须确定它的一系列宏观的物理、化学性质,例如温度、压力、物质的量、体积、组成、能量和聚集状态等。这些性质的总和确定了体系的状态。所以,状态是体系内一切性质的总和。例如,某一纯理想气体的状态通常可以用压力 p 、体积 V 、温度 T 和物质的量 n 四个物理量来描述,当这些性质确定时,体系即处于一定的状态;反之,当体系的状态一定时,体系所有的性质也有一定的值。当体系的某一性质发生变化时,体系的状态就会发生变化。通常将变化前的状态称为起始状态(始态),变化后的状态称为终止状态(终态)。

描述体系状态的宏观性质称为体系的状态函数。如果体系的状态一定,则体系的状态函数有一定的值;如果体系的状态发生变化,则体系的状态函数也随之变化,但只要终态和始态一定,状态函数的变化值就是一定的,不会因为始态到终态的变化过程的不同而有差别。如果体系经过一系列变化又回到始态,则各状态函数又回复到原值。也可以说,状态函数只与系统变化的始态和终态有关,而与变化的途径无关,这是状态函数最重要的特征。

状态函数有特征,状态一定值一定,殊途同归变化等,周而复始变化零。

例如,1 mol 理想气体从始态($p_1 = 101\ 325\ \text{Pa}$, $T_1 = 273\ \text{K}$, $V_1 = 22.4\ \text{L}$)变化到终态($p_2 = 1\ 013\ 250\ \text{Pa}$, $T_2 = 546\ \text{K}$, $V_2 = 4.48\ \text{L}$),无论体系中间经过哪些变化过程,这些状态函数的改变量均为:

$$\Delta p = p_2 - p_1 = 1\ 013\ 250 - 101\ 325 = 911\ 925\ (\text{Pa})$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 4.48 - 22.4 = -17.92\ (\text{L})$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 546 - 273 = 273\ (\text{K})$$

另外,状态函数之间存在一定的函数关系,如上例的理想气体状态函数之间始终存在 $pV = nRT$ 的关系,这就是理想气体状态方程,也是状态函数之所以称为状态函数的原因。

势能是状态函数的又一个例子。势能 mgh 是体系的状态函数,当物体的质量 m 一定时,其值取决于它所处的高度 h ,其变化值只取决于始态和终态的高度之差 Δh ,而不依赖于用什么方式、沿什么途径从一个高度变化到另一个高度。

1.1.3 过程和途径

体系发生变化的经过称为热力学过程。热力学过程可分为各种不同的过程,若整个变化过程中温度恒定,则称为恒温过程;若过程中体系的压力不变,且等于环境的压力,则称为恒压过程;同理,还有恒容过程。若过程中体系与环境没有热量的传递,则称之为绝热过程。

体系经历一个过程,从始态变化到终态可以采用许多不同的方式。体系发生变化的具体

方式称作途径。例如,某理想气体从始态 $p_1=1\times 10^5\text{ Pa}$, $V_1=2\times 10^{-3}\text{ m}^3$ 经过一恒温过程变到终态 $p_2=2\times 10^5\text{ Pa}$, $V_2=1\times 10^{-3}\text{ m}^3$,可以由图 1-1 所示的两种或更多种具体方式来实现。

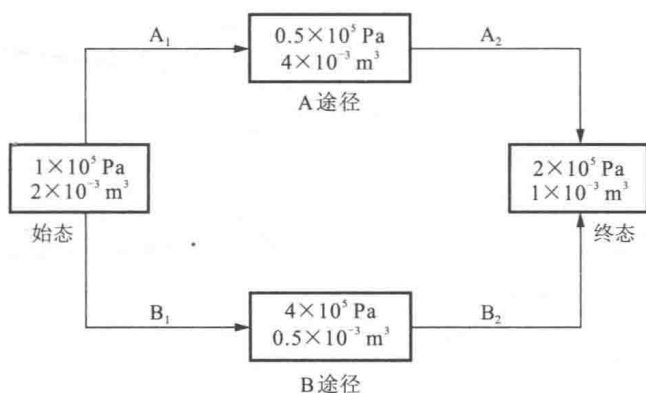


图 1-1 某理想气体的状态变化

过程的着眼点是始态和终态,而途径则是具体方式。

化学反应的过程是组成反应物分子的原子或离子在一定条件下重新组成新的分子的过程。在这个过程中有新物质生成,一些旧的化学键被破坏,同时生成新的化学键。在这个破与立的过程中,总是伴随着能量的传递,或者热的吸收或放出,或者体系与环境之间有功的交换。

化学反应的过程可以是恒容过程,也可以是恒压或其他过程。通常的化学反应是在大气中的敞口容器中进行的,这种条件可以认为是恒压过程。

对于恒压下的反应,若有气体参加或者生成,则体系的体积会发生变化,除了有热量的吸收或放出外还会做体积功。

1.1.4 内能、热和功

能量是体系做功和放热的潜在能力,它可以表现为各种具体形式,常见的有机械能、电能、光能、化学能和核能等。内能是体系内部一切能量的总和,用符号 U 表示。体系的内能包括体系内部分子(或离子、原子)的内动能、分子之间的作用能(分子间的势能)、分子内部具有的能量(包括分子内各种粒子如原子、原子核、电子等运动的能量与粒子间相互作用的能量以及核能等),但不包括体系整体运动的动能和体系整体处于外力场中具有势能。由于体系内部微观质点运动的多样性和相互作用的复杂性,体系内能的绝对值无法确定。由于一定量某种物质的内能与物质的种类、温度、体积、压力等性质有关,所以内能也是体系的一种性质,即内能也是体系的状态函数。内能的改变量(ΔU)只与体系的始态和终态有关,而与变化的途径无关,可以通过体系变化过程的能量关系求出。

体系发生变化时,与环境的能量交换(传递或转换)形式有两种:热和功。热是体系与环境之间因温度不同而传递的能量。热力学中,热用符号 Q 来表示,并规定体系吸热时 Q 为正值,体系放热时 Q 为负值。

热力学中,体系与环境之间除热以外的其他能量交换形式统称为功,用符号 W 表示,并规定体系对环境做功时 W 为正值,环境对体系做功时 W 为负值。功有多种形式,化学反应涉及较多的是体积功。体积功是由于体系体积变化反抗外力而与环境交换的能量。若某体

系在压力为 p 时由体积 V_1 变到体积 V_2 , 则体系做功为:

$$W = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

除体积功以外的其他功统称为非体积功(如电功、表面功等)。在化学热力学中, 通常只考虑体积功。

功和热一样不是状态函数, 而是与过程相联系的物理量, 不能说体系内含有多少功或多少热, 只能说体系在某变化过程中吸收(或放出)多少热和做了多少功。例如, 欲使 273 K (0 °C) 的水升温到 313 K (40 °C), 可以在环境温度为 313 K 的条件下通过恒温吸热的方式实现, 也可以在绝热条件下的容器中通过机械搅动以消耗功的方式实现, 亦可以通过一边吸热、一边做功的方式实现, 但过程不同, 其热和功的数值不同。

功和热在能量的交换形式上是不同的, 功是有序运动的结果, 而热是无序运动的产物。

1.1.5 反应进度

化学反应的反应进度是用来描述和表征化学反应进行程度的物理量, 用符号 ξ 来表示, 单位为 mol。

反应体系中, 任一反应物或生成物在反应过程中物质的量的变化 dn_B 与该物质的化学计量系数 ν_B 之比称作该反应的反应进度。

$$d\xi = dn_B / \nu_B$$

若反应未发生时的反应进度为零, 即 $\xi = 0$, 则上式可表示为 $\xi = \Delta n_B / \nu_B$ 。

设有化学反应 $aA + bB \rightleftharpoons gG + dD$, 反应未发生即 $t = 0$ 时各物质的物质的量分别为 $n_0(A)$, $n_0(B)$, $n_0(G)$ 和 $n_0(D)$, 反应进行到 $t = t$ 时各物质的量分别为 $n(A)$, $n(B)$, $n(G)$ 和 $n(D)$, 则反应进度的定义式为:

$$\xi = \frac{n(A) - n_0(A)}{a} = \frac{n(B) - n_0(B)}{b} = \frac{n(G) - n_0(G)}{g} = \frac{n(D) - n_0(D)}{d}$$

由反应体系中任一物质来表示反应进度, 在同一时刻所得的 ξ 值完全一致。

ξ 值可以是正整数、正分数, 也可以是零。 $\xi = 0$ mol 表示反应开始时的反应进度。 $\xi = 1$ mol 表示从 $\xi = 0$ mol 时计算已经有 a mol 的 A 和 b mol 的 B 消耗掉, 同时生成了 g mol 的 G 和 d mol 的 D, 若按 a 个 A 粒子和 b 个 B 粒子为一个单元, 则进行了 6.02×10^{23} 个单元反应, 即进行了 1 mol 反应。

例如, 合成氨反应 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, 当该反应进行到某一程度, 反应的进度为 ξ 时, 若刚好消耗掉 1.5 mol H_2 , 则按反应方程式可以推断出同时消耗掉 0.5 mol 的 N_2 , 并生成 1 mol 的 NH_3 , 按反应进度的定义可得:

$$\xi = \Delta n(H_2) / \nu(H_2) = \frac{-1.5}{3} = -0.5 \text{ (mol)}$$

$$\xi = \Delta n(N_2) / \nu(N_2) = \frac{-0.5}{1} = -0.5 \text{ (mol)}$$

$$\xi = \Delta n(NH_3) / \nu(NH_3) = \frac{1}{2} = 0.5 \text{ (mol)}$$

1.2 热力学第一定律

1.2.1 能量守恒定律

自然界中的能量既不能创生也不能消灭,只能从一种形式转化成另一种形式,在转化的过程中能量的总值保持不变,这就是能量守恒定律,也是热力学第一定律的实际内容。

1.2.2 热力学第一定律的数学表达式

体系从外界吸收的热量,一部分使体系的内能增加,另一部分使体系对环境做功,这就是热力学第一定律的具体表述形式,不难看出,它的实质就是能量守恒定律。

设有一个封闭体系,它的内能为 U_1 ,这个体系从环境吸收热量 Q 的同时对环境做功 W ,结果使这个体系的内能发生变化,从 U_1 的状态(始态)变到 U_2 的状态(终态),如图 1-2 所示。

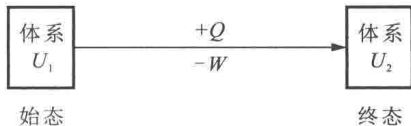


图 1-2 体系的状态

根据热力学第一定律,可得:

$$U_2 = U_1 + Q - W$$

$$U_2 - U_1 = Q - W$$

U_2 和 U_1 之差称为体系内能的改变量,用 ΔU 表示,则:

$$\Delta U = Q - W \quad (1-1)$$

式(1-1)即为热力学第一定律的数学表达式,它表明体系内能的改变量等于体系从环境吸收的热量减去体系对环境做的功。

例如,某体系吸收 40 kJ 的热量,对环境做了 20 kJ 的功,那么体系内能的改变量为:

$$\Delta U_{\text{体系}} = Q - W = 40 - 20 = 20 \text{ (kJ)}$$

但对环境而言,放出 40 kJ 的热量,对体系做了 -20 kJ 的功,则环境内能的改变量为:

$$\Delta U_{\text{环境}} = Q - W = (-40) - (-20) = -20 \text{ (kJ)}$$

由此可以看出,体系内能的改变量与环境内能的改变量的绝对值相等,但符号相反,即

$$\Delta U_{\text{环境}} = -\Delta U_{\text{体系}}$$

这同样体现了能量守恒。

1.3 热化学

化学反应总是伴随着热量的吸收和放出,研究这种能量变化对于研究化学反应来说是十分重要的。把热力学理论和方法应用到化学反应中,讨论和计算化学反应的热量变化的学科称为热化学。

1.3.1 化学反应热效应和反应焓变

在化学反应过程中,反应物分子的化学键要断裂需吸收能量,要生成一些新的化学键以形成产物需放出热量,这种由于化学键的断裂和形成而引起的热量变化会反映在化学反应过程中热量的吸收或放出上,称为热效应。

如果体系不做非体积功,当生成物和反应物的温度相同时,化学反应过程中吸收或放出的热量称为化学反应的热效应,简称反应热。

化学反应过程中,体系内能改变量 ΔU 与反应物内能 $U_{\text{反应物}}$ 和产物内能 $U_{\text{产物}}$ 有如下关系:

$$\Delta U = U_{\text{产物}} - U_{\text{反应物}}$$

结合热力学第一定律的数学表达式 $\Delta U = Q - W$, 则有:

$$\Delta U = U_{\text{产物}} - U_{\text{反应物}} = Q - W \quad (1-2)$$

式(1-2)就是热力学第一定律在化学反应中的具体体现。对于式中的反应热 Q , 因化学反应的具体方式不同而有着不同的内容。

1) 恒容反应热

在恒容过程中完成的反应称为恒容反应,其热效应称为恒容反应热,记作 Q_V 。

由式(1-2)可得:

$$\Delta U = Q_V - W \quad (1-3)$$

式中的功 $W = p\Delta V$, 但恒容反应过程中 $\Delta V = 0$, 故 $W = 0$, 于是式(1-3)变为:

$$\Delta U = Q_V \quad (1-4)$$

式(1-4)表明,在恒容反应中,体系吸收的热量全部用来改变体系的内能。

当 $\Delta U > 0$ 时, $Q > 0$, 该反应是吸热反应;当 $\Delta U < 0$ 时, $Q < 0$, 该反应是放热反应。

2) 恒压反应热

在恒压过程中完成的反应称作恒压反应,其热效应称作恒压反应热,记作 Q_p 。

一般情况下,化学反应是在恒压条件下(如在与大气相通的敞口容器中,体系的压力恒定)进行的,其反应热效应即为恒压反应热。

由式(1-2)可得:

$$\Delta U = Q_p - W$$

由于 $W = p\Delta V$, 则上式变为:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (1-5)$$

对于恒压过程, $\Delta p = 0$, $p_1 = p_2 = p$, 式(1-5)变成:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1 \\ &= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \end{aligned} \quad (1-6)$$

令 $H = U + pV$, 则式(1-6)变为:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1-7)$$

这个新函数 H 称作体系的热焓,简称焓。因为 U, p, V 都是体系的状态函数,故 H 必然是体系的状态函数。

在恒压反应中,体系吸收的热量全部用来改变体系的热焓,或者说恒压反应热在数值上等于体系的热焓变。这里之所以说恒压反应热只是在数值上等于体系的热焓变,是因为焓是状态函数,其变化值只与体系的始态和终态有关,而与变化的途径无关。但恒压反应热不是状态函数,它只对应于恒压反应。

从焓的定义式 $H = U + pV$ 可以推出,理想气体的内能 U 只是温度的函数,故理想气体的焓 H 也只是温度的函数,当温度不变时, $\Delta H = 0$ 。

3) 焓的性质

(1) 对同一物质, $H_{\text{高温}} > H_{\text{低温}}$ 。(2) 对同一物质的不同聚集状态, $H_{\text{g}} > H_{\text{l}} > H_{\text{s}}$ 。(3) 对化学反应而言, 其恒压反应热等于系统的焓变, 即 $Q_p = \Delta H = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反应物}}$ 。
吸热反应, $\Delta H > 0$; 放热反应, $\Delta H < 0$ 。(4) 根据状态函数的性质, 当过程方向相反时, ΔH 要改变符号, 即

$$\Delta H_{\text{逆}} = -\Delta H_{\text{正}}$$

(5) 焓和内能都是与系统中物质数量有关的性质。



在化学热力学中, 对于状态函数的改变量的表示方法与单位有着严格的规定。当泛指一个过程时, 其热力学函数的改变量可表示为 $\Delta U, \Delta H$ 等形式, 单位是 J 或 kJ; 若指明一个反应而没有指明反应进度不作严格计算时, 可表示为 $\Delta_r U, \Delta_r H$ (r 是 reaction 的首字母), 其单位仍是 J 或 kJ。在化学热力学中, 对于一个反应的热力学函数的改变量, 如 ΔH , 其大小显然与反应进度有关。反应进度不同, $\Delta_r H$ 必然不同。为了准确表示热力学函数的改变量, 引入摩尔改变量, 如 $\Delta_r H_{\text{m}}$, 它表示当反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ 时体系的焓变。

$$\Delta_r H_{\text{m}} = \frac{\Delta_r H}{\xi}$$

式中, $\Delta_r H_{\text{m}}$ 的单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4) Q_p 和 Q_v 的关系

由焓的定义式可得:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

当某反应的反应进度为 1 mol 时, $\Delta_r H_{\text{m}} = \Delta_r U_{\text{m}} + p\Delta V$ 。对有气体参加或生成的反应, 根据气体状态方程 $pV = nRT$, 若温度、压力不变, 则 $p\Delta V = \Delta nRT$, 其中 Δn 为反应后气体分子数与反应前分子数之差, 所以:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

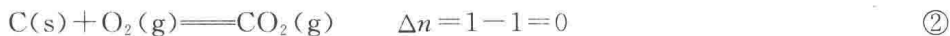
或

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

如果化学反应中无气体物质参加或有气体参加和生成但反应前后气体分子数不变 (即 $\Delta n = 0$), 则:

$$Q_p = Q_v$$

例如, 气相反应:



对反应①, $Q_p = Q_v - 2RT$; 对反应②, $Q_p = Q_v$ 。

另外, $\Delta_r H$ 表示反应热, 对于相变过程依次有 $\Delta_{\text{熔}} H, \Delta_{\text{升}} H, \Delta_{\text{凝}} H$ 分别表示熔化、升华、凝固过程的相变热。

1.3.2 热化学方程式

1) 热力学标准状态

当有关气体的压力为标准压力即 $p^{\ominus}=100.0 \text{ kPa}$ 时,当有关物质的浓度为标准浓度即 $c^{\ominus}=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,当有关液体和固体是纯液体和纯固体的最稳定晶态的状态时,称为标准状态。标准状态的反应热记作 $\Delta_r H_T^{\ominus}$,其中下标 T 表示温度。若标准状态没有指明温度,则通常选定 $T=298.15 \text{ K}$,记作 $\Delta_r H_{298}^{\ominus}$ 或 $\Delta_r H^{\ominus}$ 。例如:



2) 热化学方程式

表示化学反应与反应热效应关系的方程式称为热化学方程式。例如:



由于化学反应的热效应与反应方向、反应条件、物质的聚集状态及物质的量有关,所以书写热化学反应方程式时应注意以下问题:

(1) 注明反应的温度和压力。

反应的热效应与反应的温度和压力有关,所以应注明反应的温度和压力。若反应温度和压力分别为 298.15 K 和 100.0 kPa ,则可略去不写。

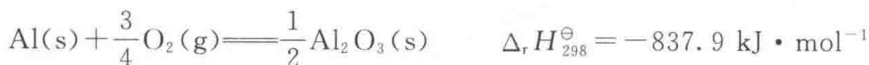
(2) 注明物质的聚集状态。

物质的状态不同,反应的热效应也不同,所以应注明物质的状态。通常用 $\text{g}, \text{l}, \text{s}$ 分别表示气态、液态、固态,用 cr 表示晶态,用 aq 表示水合态。常温常压下不会引起歧义的聚集状态可以省略标注。例如:



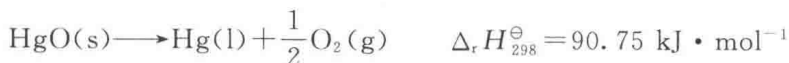
(3) 注明物质的量。

同一反应,物质的量不同,反应的热效应也不同,所以应注明物质的量。通常以化学反应方程式中物质分子式前面的系数表示该物质摩尔反应中物质的量。



其中, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 中的 mol^{-1} 表示反应方程式中的反应进度为 1 时对应的反应热。

(4) 正、逆反应的焓值绝对值相等,符号相反。例如:



1.3.3 赫斯定律

化学反应的热效应可以用实验的方法测得,但许多化学反应由于速率过慢,测量时间过