

大学化学及实验

(第二版)

张会菊 段培高 范云场 主编



科学出版社

大学化学及实验

(第二版)

张会菊 段培高 范云场 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是按照工科大学化学课程教学基本要求编写的,是一本面向理工类非化学专业本科生,集理论、应用、实验于一体的大学化学教改教材。本书在保持第一版特点和风格的基础上,重新编写和更新了部分章节内容。全书共8章:前6章为理论部分,第7、8章为实验部分。其中理论部分包括两大知识模块:第1~5章是大学化学的基本理论,第6章是化学中的分析分离方法。本书强调工科特色,不但注重基础和应用,更注重适用性。

本书可作为高等院校理工类非化学专业本科生的大学化学教材,也可供广大化学、化工工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学及实验/张会菊,段培高,范云场主编. —2版. —北京:科学出版社,2017.8

ISBN 978-7-03-054055-3

I. ①大… II. ①张… ②段… ③范… III. ①化学-高等学校-教材 ②化学实验-高等学校-教材 IV. ①O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第182641号

责任编辑:陈雅娴 孙静惠/责任校对:贾伟娟

责任印制:徐晓晨/封面设计:迷底书装

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>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011年2月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2017年8月第 二 版 印张:16 插页:1

2018年1月第八次印刷 字数:406 000

定价:45.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《大学化学及实验（第二版）》

编写委员会

主 编 张会菊 段培高 范云场

编 委（按姓名汉语拼音排序）

别红彦 段培高 范云场 李海艳

李彦伟 王秋芬 张会菊

第二版前言

本书第一版于2011年2月出版,在各院校使用了6年。随着大学化学教学改革的不
断深入及教学水平的日益提高,一线教师在使用过程中提出了宝贵建议,为适应高等院校理工
类非化学专业本科生的通用大学化学课程的学习,有必要对本书加以修订。

本次修订仍保持了第一版的编写风格,即将原来两门课程大学化学和大学化学实验的教
学内容融为一体,压缩篇幅,组成新的教学体系,以满足目前大学化学课程学时普遍较少的
现状。同时,根据学科发展及教学改革的需要,对本书内容做了适当调整和增减。本次修订
有三个变动:一是根据课程学时设置的变化,将理论部分的“化学与生活”相关内容删除;
二是前6章增加了阅读材料,加入与理论相关的应用小故事、科学最前沿、历史发展等材料,
增加教材趣味性,拓宽知识面;三是实验部分内容做了较大调整,实用性更强。

参加本书的编写人员有:河南理工大学张会菊(第1章、参考文献、附录)、段培高(第
2章、每章的阅读材料)、李海艳(第3章)、李彦伟(第4章)、王秋芬(第5章)、范云场(第
6章)、别红彦(第7章、第8章),全书由张会菊、段培高、范云场修改定稿。

在本书编写过程中参考了相关教材有关内容,主要参考文献已列出,在此对文献原作
者深表感谢!

由于编者水平有限,书中难免有疏漏和不当之处,请读者不吝指教!

编者

2017年5月

第一版前言

化学(chemistry)是研究物质的组成、结构、性质以及变化规律的科学,已日益渗透到生活的各个方面,特别是与人类社会发展密切相关的重大问题的解决越来越离不开化学研究。作为通识教育的大学化学,一直以来都作为高等教育中实施化学教育的基础,在本科教学中有着举足轻重的地位,尤其是对于非化学专业的学生,大学化学可能成为其四年学习中接触的唯一一门化学课程。因此,大学化学对于完善其知识结构、培养其相应的化学素质具有重要作用。

与其他大学化学类教材相比,本书具有以下特点:

(1) 将原来两门课程大学化学和大学化学实验的教学内容融为一体,压缩篇幅,组成新的教学体系,适合目前大学化学课程学时少的现状。

(2) 结构合理,条理清晰,在对知识点的把握上,做到了简明扼要、深入浅出、知识性与趣味性相结合。

(3) 针对性和适用性强,适合非化学专业工科学生的知识需求。

本书参编教师全部来自大学化学教学第一线,多年来一直承担着大学化学教学任务,有丰富的教学经验、扎实的理论功底,学科知识广泛,对大学化学的基础性地位和作用有深刻的理解。我们结合自身教学经验,汲取同类优秀教材的优点,注重体现教改思想,针对教学中的重点、难点及学生的接受情况编写了本书。

本书的编写人员有张会菊(河南理工大学,第1章、4.6节、4.7节)、别红彦(河南理工大学,第2章、第10章)、徐周庆(河南理工大学,第3章)、张爱芸(河南理工大学,4.1~4.5节、第8章)、赵丹(河南理工大学,5.1~5.3节)、孟磊(河南农业大学,5.4节、7.2节)、毕文彦(河南理工大学,第6章)、缪娟(河南理工大学,7.1节)、李英杰(河南理工大学,第9章)、杨磊(河南理工大学,第11章、15.2节、15.3节)、阳虹(河南理工大学,第12章、第15章实验1~实验4)、孔继川(河南理工大学,第13章、第14章)、金秋(河南农业大学,第15章实验5~实验8,附录)。全书由张会菊、缪娟修改校阅。

本书参考了相关教材及互联网上有关内容,主要参考文献已列出,在此对文献原作者深表感谢!

由于编者水平有限,书中难免存在错误和不当之处,请读者不吝指教!

编 者

2010年11月

目 录

第二版前言

第一版前言

第1章 化学热力学	1
1.1 基本概念	1
1.1.1 系统和环境	1
1.1.2 相和态	2
1.1.3 状态与状态函数	2
1.1.4 系统的性质	3
1.2 热力学第一定律	3
1.2.1 热力学第一定律的内容	3
1.2.2 功和热	4
1.3 化学反应的热效应	4
1.3.1 等容反应热 Q_V	4
1.3.2 等压反应热 Q_p	5
1.3.3 焓	5
1.3.4 热力学标准态	6
1.3.5 热化学反应方程式	7
1.3.6 单质和化合物的标准(摩尔)生成焓	7
1.3.7 化学反应标准(摩尔)焓变的计算	8
1.3.8 化学反应热的应用	10
1.4 化学反应进行的方向	10
1.4.1 焓变与化学反应进行的方向	11
1.4.2 熵、熵变与化学反应进行的方向	11
1.4.3 功与化学反应进行的方向	14
1.4.4 吉布斯函数变与化学反应进行的方向	14
1.5 化学反应的限度——化学平衡	18
1.5.1 平衡常数的概念	19
1.5.2 标准平衡常数的计算	20
1.5.3 化学平衡的移动——影响化学平衡的因素	22
阅读材料	24
思考题与习题	29
第2章 化学反应动力学	32
2.1 化学反应速率	32
2.1.1 化学反应进度	32
2.1.2 化学反应速率的表示和测定	33

2.2 影响化学反应速率的因素	34
2.2.1 浓度对化学反应速率的影响	34
2.2.2 温度对化学反应速率的影响	37
2.2.3 反应速率理论	39
2.2.4 催化剂对化学反应速率的影响	40
阅读材料	41
思考题与习题	45
第3章 水溶液中的离子平衡	47
3.1 酸碱理论的发展简介	47
3.2 酸碱质子理论	48
3.2.1 酸碱的定义	48
3.2.2 酸碱反应的实质	49
3.2.3 酸碱的相对强弱	49
3.3 弱电解质的解离平衡	50
3.3.1 水的解离平衡	50
3.3.2 一元弱酸、弱碱的解离平衡	51
3.3.3 多元弱酸、弱碱的解离平衡	53
3.4 缓冲溶液	54
3.4.1 缓冲溶液作用原理	54
3.4.2 缓冲溶液的组成、类型	55
3.4.3 缓冲溶液 pH 的计算	55
3.4.4 缓冲溶液的性质	56
3.5 沉淀溶解平衡	60
3.5.1 溶度积和溶解度	60
3.5.2 溶度积规则及其应用	62
阅读材料	65
思考题与习题	67
第4章 氧化还原反应与电化学	69
4.1 氧化还原反应	69
4.1.1 基本概念	69
4.1.2 氧化还原反应方程式的配平	70
4.2 原电池	71
4.2.1 原电池的组成	71
4.2.2 电极反应	71
4.3 电极电势	72
4.3.1 电极电势的产生	72
4.3.2 标准电极电势	72
4.4 能斯特方程	73
4.4.1 电极电势的计算	73
4.4.2 原电池电动势的计算	74

4.5 电极电势的应用	74
4.5.1 判断氧化剂、还原剂的相对强弱	74
4.5.2 判断氧化还原反应进行的方向	75
4.5.3 计算氧化还原反应进行的程度	76
4.5.4 元素电势图及应用	76
4.6 化学电源	78
4.6.1 干电池	78
4.6.2 蓄电池	79
4.6.3 新型燃料电池	80
4.6.4 海洋电池	80
4.6.5 高能电池	80
4.6.6 锂离子电池	81
4.7 电解及其应用	81
4.7.1 电解	81
4.7.2 电解的应用	82
4.8 金属的腐蚀与防护	82
4.8.1 腐蚀的发生	82
4.8.2 金属的防护	87
阅读材料	90
思考题与习题	93
第5章 物质结构基础	96
5.1 原子结构	96
5.1.1 原子结构的近代理论	96
5.1.2 微观粒子运动的特征	98
5.1.3 单电子原子的量子力学描述	100
5.1.4 多电子原子结构和元素周期律	106
5.1.5 元素性质的周期性	112
5.2 化学键与分子结构	116
5.2.1 化学键	117
5.2.2 分子的空间构型	122
5.3 分子间力与氢键	128
5.3.1 分子的极性和变形性	128
5.3.2 分子间力	130
5.3.3 氢键	131
5.3.4 分子间力和氢键对物质性质的影响	131
5.4 晶体结构基础	132
5.4.1 晶体的特征	132
5.4.2 晶体的类型	133
5.4.3 晶体缺陷	135
阅读材料	135

思考题与习题	137
第6章 分析化学中常见的分离、分析方法	141
6.1 分析化学简介	141
6.1.1 分析化学的任务和作用	141
6.1.2 分析方法的分类	142
6.1.3 分析方法的选择	143
6.1.4 分析化学的发展	144
6.2 分析过程概述	145
6.2.1 试样的采集与制备	145
6.2.2 试样的预处理	146
6.2.3 测定和分析结果的计算与评价	147
6.3 常见分离方法	148
6.3.1 沉淀分离法	148
6.3.2 溶剂萃取分离法	150
6.3.3 离子交换法	152
6.3.4 色谱分离法	154
6.3.5 毛细管电泳	162
6.3.6 新型萃取分离方法简介	164
阅读材料	171
思考题	173
第7章 化学实验基础知识	174
7.1 化学实验室规则	174
7.1.1 化学实验课基本要求	174
7.1.2 实验室事故的处理和急救常识	174
7.1.3 实验室废物处理	175
7.1.4 化学实验室安全	176
7.1.5 实验预习报告和实验报告	176
7.2 化学实验中常用仪器的介绍和主要仪器的使用	177
7.2.1 化学实验常用仪器介绍	177
7.2.2 主要仪器的使用	180
7.3 化学实验的基本操作	185
7.3.1 试剂的取用	185
7.3.2 滴定	186
7.3.3 分离和提纯	189
第8章 大学化学实验	193
实验一 粗盐的提纯与纯度检验	193
实验二 化学平衡与反应速率	194
实验三 电解质在水溶液中的离子平衡	198
实验四 乙酸解离度和解离常数的测定	203

实验五 电化学实验	206
实验六 环保天然皂的制备	210
实验七 络合反应在文物表面沉淀和锈蚀物清洗中的应用	213
实验八 废干电池的综合利用	215
思考题与习题参考答案	218
参考文献	228
附录	229
附录 1 一些基本物理常数	229
附录 2 常见物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数及标准 摩尔熵 (298.15K)	229
附录 3 弱酸在水中的解离常数 (298.15K)	233
附录 4 弱碱在水中的解离常数 (298.15K)	235
附录 5 金属离子与 EDTA 配合物的 $\lg K_f^\ominus$ (298.15K)	236
附录 6 标准电极电势 (298.15K)	236
附录 7 部分氧化还原电对的条件电极电位 (298.15K)	239
附录 8 难溶化合物的溶度积常数 (298.15K)	241

第1章 化学热力学

教学目的与要求

- (1) 掌握系统、环境、热力学能、功、热、状态、状态函数、热力学标准态、等压热效应、等容热效应、标准生成焓等基本概念；了解它们之间的相互关系。
- (2) 熟悉热力学第一定律；掌握化学反应标准焓变的计算方法。
- (3) 理解和掌握反应自发性的判据，能利用自发性判据判断化学反应的方向。
- (4) 理解和掌握吉布斯函数和吉布斯函数变的简单计算方法。
- (5) 理解和掌握化学平衡的计算及平衡移动原理。

热力学是研究热能和机械能以及其他形式能量之间转化规律的一门科学。用热力学的理论和方法研究化学，则产生了化学热力学。化学热力学是物理化学和热力学的一个分支学科，可以解决化学反应中能量变化的问题，同时可以解决化学反应进行的方向和限度问题。例如， $\text{C}(\text{石墨}) \longrightarrow \text{C}(\text{金刚石})$ 很难，很长时间不能实现转化，可通过热力学手段解决这一难题，在加热、加压 ($15\,000\text{atm}^\text{①}$ 、高温)、加催化剂条件下实现该转化。

化学热力学的特点是：①讨论大量质点的平均行为（宏观性质），不涉及少数或个别分子、原子的微观性质，不依赖结构知识；②由实践经验可以推出热力学三大定律，进而推理演绎出基本的函数；③通常回答是什么或怎么样可能性的问题，并不回答为什么和如何实现的问题；④不涉及时间的概念，不能解决反应速率和反应机理的问题；⑤热力学三大定律的意义不限于纯自然科学。

在学习热力学内容之前，必须首先了解热力学中的常用术语。

1.1 基本概念

1.1.1 系统和环境

为了明确研究对象，人为地将一部分物质与其余物质分开，被划定的研究对象称为系统，或称体系。系统指的是宏观物质；系统之外，与系统密切相关，影响所能及的部分称为环境。例如，在烧杯中加入稀 H_2SO_4 和几粒 Zn 粒，如把 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}$ 粒当成研究对象，则 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}$ 粒就是系统，而烧杯、空气等就是环境；如把烧杯和 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}$ 粒当成系统，则周围的空气就是环境。

按照系统和环境之间物质和能量的交换情况，通常可以将系统分为孤立系统、封闭系统和敞开系统。孤立系统是指系统和环境之间既没有物质交换，也没有能量交换。封闭系统是指系统与环境之间没有物质交换，但有能量交换。敞开系统是指系统和环境之间既有物质交换，又有能量交换。例如，把一个内盛一定量热水的烧杯作为系统，则此系统为敞开系统（图 1-1）。因为它既有水分子逸入空气（环境）中，又与环境交换能量。

① $1\text{atm}=1.013\,25\times 10^5\text{Pa}$ ，下同。

如果用木塞把盛热水的锥形瓶口塞紧,则此系统就成为封闭系统(图 1-2),因为这种条件下锥形瓶和环境之间只有热量交换。如果把所用的锥形瓶改为保温瓶,则此系统就成为孤立系统(图 1-3)。

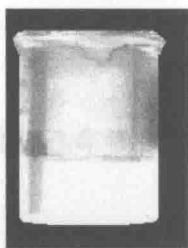


图 1-1 盛热水的烧杯



图 1-2 木塞封口的盛热水的锥形瓶

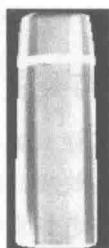


图 1-3 盛热水的保温瓶

但要注意的是,若将化学反应(包括作用物和产物)作为研究对象,那就属于封闭系统了。注意,在研究化学反应时,若不加特殊说明,都按封闭系统处理。

1.1.2 相和态

相是指在一个系统中,物理性质和化学性质完全相同并且组成均匀的部分。只有一个相的系统称为单相系统,含有两个或两个以上相的系统则称为多相系统。对于气态系统,只有一个相,是单相系统,如 H_2S 、 H_2 、 CO_2 的混合气体,虽然有三种气体,但视为一相。对于液态系统,纯液体物质为单相系统,如纯水、乙醚;两种或两种以上的液态组分,看其是否互溶,互溶为一相,不互溶的为不同的相,如水和乙醇二者互溶,所以为单相,水和乙醚二者不互溶,分层,则为两相。对于固态物质,有几种纯固态便有几个相。相与相之间有明确的界面。

态是指物质的聚集状态。通常物质的存在状态有三种:气态、液态、固态。目前,物质的聚集状态还有第四态,对气体物质施以高温、放电、热核反应等作用,气体原子便会电离为带电的离子和自由电子,它们的电荷数相等、符号相反,这种状态称为等离子体,即物质的第四态。随着科学技术的发展,物质的聚集状态还可能会有第五态、第六态等。

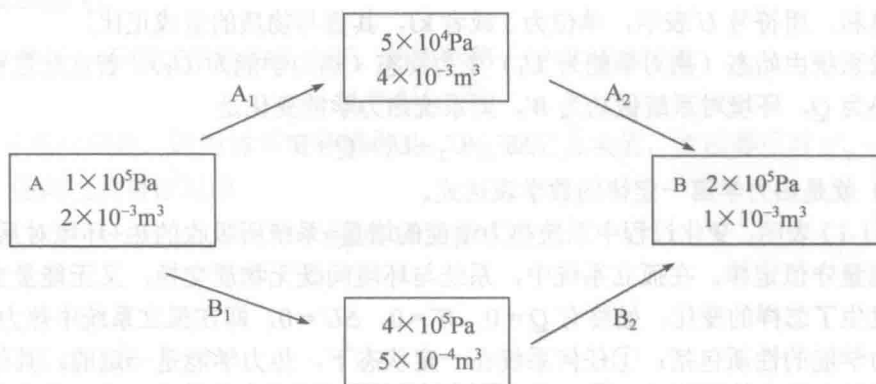
相和态是两个完全不同的概念,如上述由乙醚和水所构成的系统,只有一个状态——液态,却包含两个相。

1.1.3 状态与状态函数

一个系统的状态可由它的一系列物理量(如压力、温度、体积、能量、密度、组成等)来确定。或者说系统的宏观性质的总和确定了系统的状态。当这些性质有确定值时,系统就处于一定的状态;当系统的某一个性质发生变化时,系统的状态也随之改变。所以,系统的各种宏观性质之间并不是孤立的,它们之间存在某种函数关系,如理想气体状态方程等,这种函数关系就是状态函数。状态函数用来描述系统宏观状态的物理量之间的相互关系。上述提到的压力(p)、温度(T)、体积(V)等都是状态函数。状态函数具有以下特点:①系统状态一定,状态函数有一定值;②系统状态变化时,状态函数的变化只取决于系统的初始状态和终止状态,与变化途径无关;③系统一旦恢复到原来的状态,状态函数即恢复原值。

【例 1-1】一杯水的始态是 20°C 、 100kPa 、 50g ,其终态是 60°C 、 100kPa 、 50g 。不管采取什么途径,其温度的改变量 ΔT 都是 40°C 。

【例 1-2】



某气体从状态 A 变化到状态 B，无论是 A—A₁—A₂—B 途径，还是 A—B₁—B₂—B 途径，或者是其他途径，不管中间过程如何，都是从状态 A 变化到状态 B。

1.1.4 系统的性质

用宏观可测的性质来描述系统的热力学状态，这些性质又称为热力学变量，可以分为强度性质和广度性质。

强度性质是指与物质数量无关的性质，如温度、压力、密度等，其数值与系统的数量无关，此种性质不具有加和性，其数值取决于系统自身的特性。

广度性质又称广延量，与强度性质相对，与系统中存在物质的物质的量成正比，如质量 m 、体积 V 、能量等。广延量具有加和性，即整体的性质是组成整体的各部分的性质之和。

1.2 热力学第一定律

热力学共包括四大定律：热力学第零定律、热力学第一定律、热力学第二定律和热力学第三定律。如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡（温度相同），则它们彼此也必定处于热平衡，这一结论称为“热力学第零定律”。热力学第零定律的重要性在于它给出了温度的定义和温度的测量方法。热力学第二定律共有两种表述方式，分别是克劳修斯（Clausius）在 1850 年提出的“热不可能自发地、不付代价地从低温物体传到高温物体”（不可能使热量由低温物体传递到高温物体，而不引起其他变化，这是从热传导的方向来表述的）和 1851 年开尔文（Kelvin）提出的“不可能从单一热源取热，把它全部变为功而不产生其他任何影响”（这是从能量消耗的角度表述，它说明第二类永动机是不可能实现的）。热力学第三定律规定了熵的概念，将在本章后面详细介绍。

1.2.1 热力学第一定律的内容

热力学第一定律指出，热能可以从一个物体传递给另一个物体，也可以与机械能或其他能量相互转换，在传递和转换过程中，能量的总值不变。实际上热力学第一定律是能量守恒与转化定律在化学中的应用。

在化学热力学中，研究的是宏观静止系统，不考虑系统整体运动的动能和系统在外力场（如电磁场、离心力场等）中的势能，只着眼于系统的热力学能。热力学能是指系统内分子的

平动能、转动能、振动能、分子间势能、原子间键能、电子运动能、核内基本粒子间核能等能量的总和,用符号 U 表示,单位为 J 或者 kJ,其值与物质的量成正比。

假设系统由始态(热力学能为 U_1)变为终态(热力学能为 U_2),若在此过程中,系统从环境吸热为 Q ,环境对系统做功为 W ,则系统热力学能变化是

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1-1)$$

式(1-1)就是热力学第一定律的数学表达式。

式(1-1)表明:变化过程中系统热力学能的增量=系统所吸收的热+环境对系统所做的功。这也是能量守恒定律。在孤立系统中,系统与环境间既无物质交换,又无能量交换,所以无论系统发生了怎样的变化,始终有 $Q=0$, $W=0$, $\Delta U=0$,即在孤立系统中热力学能守恒。

热力学能的性质包括:①任何系统在一定状态下,热力学能是一定的,其绝对值未知,只能求出热力学能的变化量;② $\Delta U = U_{\text{终态}} - U_{\text{始态}}$,只要终态和始态一定,热力学能的变化量是一定的,与变化的途径无关,所以 U 是状态函数;③热力学能 U 具有广度性质,有加和性,与体系的物质的量成正比。

1.2.2 功和热

热力学中将能量的交换形式分为热和功,它们都不是状态函数,其数值与途径有关。热是系统与环境因温度不同而传递的能量。热力学中规定,系统从环境吸收热量, Q 为正值;系统放热, Q 为负值。热量的符号为“ Q ”,单位为 J 或者 kJ。功的符号为“ W ”,单位为 J 或者 kJ,系统对环境做功时, W 取负值;环境对系统做功时, W 取正值。热力学中将功分为体积功(膨胀功)和非体积功(有用功),即 $W = W_{\text{体}} + W_{\text{有}}$ 。热力学中把除体积功以外的功统称为非体积功,以 $W_{\text{有}}$ 表示,如电功、表面功等。热力学系统体积变化时对环境所做的功称为体积功。体积功对于化学过程有特殊意义,因为许多化学反应是在敞口容器中进行的。如果外压 p 不变,这时的体积功为 $W_{\text{体}} = -p\Delta V$ 。

化学反应一般伴有反应热,因此化学反应热的测量和计算对于研究化学反应有着很重要的作用。

1.3 化学反应的热效应

化学反应时所放出或吸收的热量称为化学反应的热效应,简称反应热。通常把只做体积功,且始态和终态具有相同温度时系统吸收或放出的热量称为反应热。反应热有多种形式,如生成热、燃烧热、中和热等。化学反应热是重要的热力学数据,它是通过实验测定的,所用的主要仪器称为“热量计”。根据反应条件的不同,反应热分为两种:等(恒)容反应热和等(恒)压反应热。现从热力学第一定律进行分析。

1.3.1 等容反应热 Q_V

在等温、等容、不做有用功的条件下,热力学第一定律中 $W_{\text{体}} + W_{\text{有}} = 0$ 。所以

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

式中: Q_V 为等容反应热,下标字母 V 表示等容过程。式(1-2)表明,等容反应热全部用于改变系统的热力学能。 Q_V 只与始态和终态有关,而与途径无关。发生等温等容反应时,系统与环境没有功交换,反应热效应等于反应前后系统的热力学能的变化量。使用的测定仪器是“燃烧弹”。

1.3.2 等压反应热 Q_p

在等温、等压、不做有用功的条件下，热力学第一定律可以写成

$$Q_p = \Delta U - W_{\text{体}}$$

式中： Q_p 为等压反应热。因为体系对环境做功， $W_{\text{体}}$ 规定为负值，所以等压时 $W_{\text{体}} = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1)$ ，因此上式可以写成

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (1-3)$$

1.3.3 焓

式 (1-3) 可以写成

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

即

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

如令

$$H \equiv U + pV \quad (1-4)$$

则

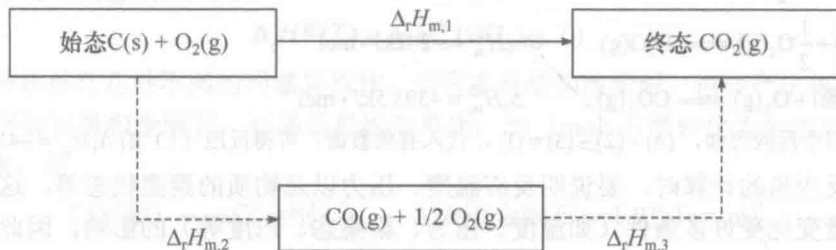
$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

式中： H 为物理学中提到的焓， ΔH 称为焓变。式 (1-4) 是焓的定义式。 H 是状态函数 U 、 p 、 V 的组合，所以焓 H 也是状态函数，单位是 J 或者 kJ。因为焓的定义式中包含热力学能，所以焓的绝对值也是无法确定的，但是焓变的数值在等温等压条件下等于等压反应热。根据 Q 符号的规定，当 $\Delta H < 0$ 即 $Q_p < 0$ 时，等压反应系统放热；当 $\Delta H > 0$ 即 $Q_p > 0$ 时，等压反应系统吸热。

本书中提到的化学反应大部分是在 100kPa 下、在敞口容器中进行的，而且许多反应都伴有明显的体积变化，则可以认为这些反应是在等压下进行的，其反应热是等压反应热，刚好和焓变数值相同，故通过焓变值 ΔH 就可以知道等压反应热的大小。因此，可用 ΔH 表示等压反应热。

由于等压反应热 ΔH 与途径无关，因此可以用易测的反应热来求算难测的反应热。

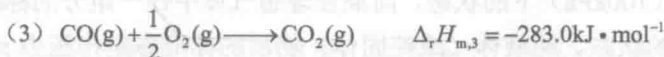
【例 1-3】 在温度 T 、压力 p 及非体积功 $W_{\text{非}} = 0$ 的条件下，要实验测得反应 $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$ 的反应热是很困难的。因为无法保证只生成 CO，而没有 CO_2 生成。但可以设计如下反应：



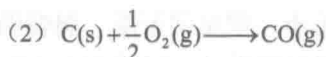
因为 ΔH 与途径无关，所以有

$$\Delta_r H_{m,1} = \Delta_r H_{m,2} + \Delta_r H_{m,3}$$

式中：下标 r 表示反应； m 表示 1mol 反应（1mol 反应可以简单理解为按所给的反应方程式进行的反应）。在 100kPa 和 298.15K 下，已经测得反应 (1) 和反应 (3) 的等压反应热分别是



所以

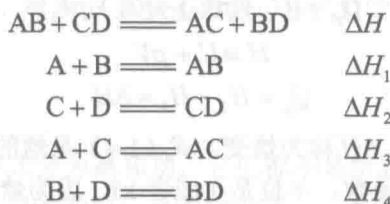


$$\begin{aligned} \Delta_r H_{m,2} &= \Delta_r H_{m,1} - \Delta_r H_{m,3} = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

上面的例子表明, 一个总反应的 $\Delta_r H_m$ 等于其所有分步反应 $\Delta_r H_{m,i}$ 的总和, 这就是赫斯(Hess)定律。赫斯定律是 19 世纪中叶俄国科学家赫斯综合分析大量实验数据总结出来的, 所以称赫斯定律, 又称反应热加和定律。

利用赫斯定律可以由分步反应的 $\Delta_r H_{m,i}$ 求总反应的 $\Delta_r H_m$, 当然也可以从已知的 $n-1$ 反应 (n 是总反应和所有分步反应数的总和), 求另一个未知反应的 $\Delta_r H_m$ 。由赫斯定律推理: 任一化学反应可以分解为若干最基本的反应(生成反应), 这些生成反应的反应热之和就是该反应的反应热。

例如



则

$$\Delta H = \Delta H_4 + \Delta H_3 - \Delta H_1 - \Delta H_2$$

即

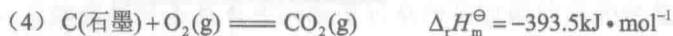
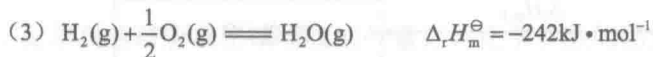
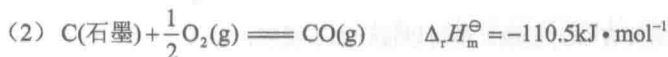
$$\Delta_r H = \sum \Delta_r H_i \quad (1-5)$$

式(1-5)即为赫斯定律的数学表达式。

【例 1-4】 试求以下反应

(1) $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 298.15K、100kPa 条件下的反应热(该反应是工业制氢的重要反应)。

已知下列反应在 298.15K、100kPa 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为



解 分析四个反应可知, $(4) - (2) - (3) = (1)$, 代入有关数据, 可得反应(1)的 $\Delta_r H_m = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在进行反应热的计算时, 要说明反应温度、压力以及物质的聚集状态等。这是因为化学反应中的能量变化受许多条件(如温度、压力、聚集态、浓度等)的影响, 因此为了方便比较, 国际上规定了物质的标准条件。

1.3.4 热力学标准态

标准状态是指在温度 T 和标准压力 $p^\ominus$ (100kPa) 下该物质的状态, 简称标准态。应该注意的是, 标准态只规定了标准压力 $p^\ominus$ (100kPa), 而没有限定温度。纯理想气体的标准态是指该气体处于标准压力 $p^\ominus$ (100kPa) 下的状态, 而混合理想气体中任一组分的标准态是指该气体组分的分压力为 $p^\ominus$ 时的状态。纯液体(或纯固体)物质的标准态是指压力 $p^\ominus$ 下的纯液