

普通化学

哈尔滨工业大学化学教研室 编

哈尔滨工业大学出版社

普 通 化 学

哈尔滨工业大学化学教研室 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

哈尔滨工业大学出版社

(黑)新登字第4号

33
105

内 容 简 介

本书吸取了哈尔滨工业大学化学教研室三十多年来的教学实践经验,参照了1986年工科化学教学指导委员会普通化学课程指导小组制定的《普通化学课程基本要求》,并结合了当前经济、教育、科技和工程的发展编写而成。

全书以化学热力学基础和物质结构基础为主线并贯穿始终。共分十章,内容包括基础部分(热力学基础、动力学基础、电化学、原子结构与周期系、分子结构与晶体结构)和根据不同专业选学部分电解质溶液(表面化学、材料化学和环境的污染及保护)。该书可作为高等工科院校(非化工类)各专业的教材,也可作为其它类型高等院校的教学参考书。

全书采用法定计量单位,各章均有小结,并附有复习思考题及习题,同时为了加深教材内容的深广度,进而扩展知识面,还加了阅读材料。非常便于自学参考。

普 通 化 学

哈尔滨工业大学化学教研室 编

*

哈尔滨工业大学出版社出版

新华书店首都发行所发行

黑龙江省绥化县印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/16 印张21.875 插页1 字数504 000

1992年7月第1版 1992年7月第1次印刷

印数1—5 000

ISBN 7-5603-0399-4/O·33 定价:5.35元

前 言

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中能量关系的学科。

普通化学简明地反映了化学学科的一般原理，是高等工科院校不可缺少的一门基础课，是培养全面发展的现代工程技术人员知识结构和能力的重要组成部分，在化学和工程间起着桥梁作用。

通过对这门课程的学习，使学生在中学学习的基础上，对物质本性及其变化规律有一个比较系统、全面、深入的认识，为学习后续课程、新理论、新工艺、新技术打下比较广阔而牢固的化学基础。在正确选择材料、使用材料、维护材料，选择与确定工艺方案、加工方法，研究新工艺、新方法的过程中，能创造性地综合利用所学的知识分析工程实际问题，以适应四个现代化的需要。

这本《普通化学》是我校40年来教学实践经验的总结，继承了80年代初周定教授主编并于1985年由哈尔滨工业大学出版社出版的《普通化学》教材的指导思想，引进了化学热力学、量子化学等近代理论的基本概念，突出反映了工科院校化学教学的特点。同时，参照工科化学教学指导委员会普通化学课程指导小组制定的《普通化学课程基本要求》，考虑了近年来化学学科、工程技术的发展趋势，结合我国国民经济发展对高等工科院校的要求及中学教学改革的情况，对教材内容作了相应的充实、调正和补充。

此次编写的原则是：

1. 基本上保持我校使用多年的《普通化学》的体系。即以两条主线——化学热力学与物质结构基础知识贯穿始终。

2. 在理论上适当降调，重在概念的理解。在理论计算上降低要求，在计算技巧上不作过多要求，增加扩充密切联系实际、联系生产、联系科技发展的内容。

3. 为适应不同类型专业的需要，编写了环境污染与保护、表面化学和材料化学，不同专业可选学其中的某些内容。

4. 全书采用法定计量单位。

5. 除了在各章内容之后均有阅读材料外，有些与正文有关的内容用小字排印，供读者参考，以利于拓宽读者的知识面。

参加本书编写的有：蒋宏第（前言，第一、二、十章及附录）、陈庆琰（第三、八章）、金婵（第四、五章）、徐崇泉（第六、七、九章），由蒋宏第负责统稿及修改，周定教授主审。

由于编者水平所限，书中难免出现不妥之处，敬请读者指正。

哈尔滨工业大学化学教研室

1992年3月

EAB57102

目 录

第一章 化学反应热	1
§ 1-1 热力学第一定律	1
§ 1-2 恒压反应热与恒容反应热	6
§ 1-3 反应热的测定和计算	8
阅读材料 I 法定计量单位	14
本章小结	18
复习思考题	19
习 题	19
第二章 化学反应进行的方向和限度	22
§ 2-1 反应自发进行的方向	22
§ 2-2 吉布斯函数变($\Delta_r G$)与反应进行的方向	27
§ 2-3 化学平衡——反应进行的限度	34
§ 2-4 化学平衡的移动——影响平衡的因素	45
阅读材料 II -1 用 $\Delta_r G^\circ$ 作为判断反应自发性的说明	49
II -2 热力学第一定律的几种说法	50
本章小结	51
复习思考题	52
习 题	54
第三章 化学反应速率	58
§ 3-1 化学反应速率的意义及其表示方法	59
§ 3-2 反应物浓度对反应速率的影响	62
§ 3-3 温度对反应速率的影响	70
§ 3-4 催化剂对反应速率的影响	76
§ 3-5 影响多相反应速率的因素	79
阅读材料 III 反应速率理论介绍	79
本章小结	82
复习思考题	83
习 题	84
第四章 电解质溶液中的平衡	86
§ 4-1 弱电解质的电离平衡	86
§ 4-2 弱电解质电离平衡的移动	90
§ 4-3 难溶电解质的溶解平衡	93
§ 4-4 难溶电解质溶解平衡的移动	95

阅读材料 IV 酸碱指示剂	100
本章小结	101
复习思考题	102
习 题	104
第五章 氧化还原反应与电化学	105
§ 5-1 氧化数	105
§ 5-2 原电池与电极电势	107
§ 5-3 电极电势	110
§ 5-4 电极电势的应用	118
§ 5-5 电解的基本原理及其应用	129
§ 5-6 金属的电化学腐蚀及其防止	132
阅读材料 V 化学电源	138
本章小结	140
复习思考题	141
习 题	142
第六章 原子结构与周期系	145
§ 6-1 氢原子结构	145
§ 6-2 多电子原子的结构与周期表	157
§ 6-3 元素性质的周期性	165
阅读材料 VI 原子结构与元素性质的关系	172
本章小结	174
复习思考题	174
习 题	175
第七章 分子结构与晶体结构	177
§ 7-1 化学键	177
§ 7-2 分子间力	194
§ 7-3 晶体结构	196
阅读材料 VII 价层电子对互斥理论	201
本章小结	206
复习思考题	206
习 题	207
第八章 表面化学	209
§ 8-1 表面吉布斯函数与表面张力	209
§ 8-2 吸附作用	214
§ 8-3 表面活性物质	219
§ 8-4 溶胶的稳定性和聚沉	231
阅读材料 VIII 摩擦与润滑	233
本章小结	234

复习思考题	236
习 题	236
第九章 材料化学	238
§ 9-1 概 论	238
§ 9-2 金属通论	256
§ 9-3 无机非金属材料	274
§ 9-4 高分子材料	285
本章小结	306
复习思考题	307
习 题	308
第十章 环境污染与保护	310
§ 10-1 环境与污染	310
§ 10-2 大气污染与防治	313
§ 10-3 水体污染及其防治	319
本章小结	324
复习思考题	325
习 题	325
附录1 我国法定计量单位	326
附录2 一些基本物理常数	330
附录3 一些物质在 298.15K 时的标准生成焓、标准生成吉布斯函数和标准熵的数据	331
附录4 一些水合离子在 298.15K 时的标准生成焓、标准生成吉布斯函数和标准熵的数据	334
附录5 一些弱电解质在水溶液中的电离常数	335
附录6 一些物质的溶度积	336
附录7 标准电极电势 (298.15K)	337
附录8 一些配离子的稳定常数和不稳定常数	339
附录9 四位有效数字原子量表	340

第一章 化学反应热

化学反应是反应物分子中旧键的削弱和断裂、产物分子中新键形成的过程。旧键的削弱和断裂需要能量，新键的形成则释放能量，因而，化学反应过程中，不仅发生物质的质变，而且总是伴随着能量的吸收或放出。例如，燃料的燃烧会放出大量的热；在空气中点燃镁条不仅会放出大量的热，而且发出眩目的白光；干电池中的化学反应能放出电能等等。这些不同形式的能量（化学能、热能、光能、电能等）间还可以互相转化，而热力学是专门研究能量相互转变过程中所遵循的法则的一门科学。应用热力学的基本原理研究化学现象及有关的物理现象的学科称为化学热力学，它是热力学的一个分支，主要研究化学反应中能量转化以及化学反应的方向和限度。

在一般条件下，化学反应能量的转化均以热的形式表现出来（吸热或放热），因此，化学反应时放出或吸收的热量叫做反应的热效应，简称反应热。研究化学反应中能量变化关系的学科称为热化学。热化学是热力学的重要组成部分之一。

§ 1-1 热力学第一定律

热力学理论是由大量宏观现象归纳、总结出来的。根据它的基本定律以及推理而得出的结论具有高度的普遍性和可靠性。它研究的对象是宏观物体，即大量质点所组成的集合体，不能用来解释微观粒子（如原子、分子等）的性质。

在讨论热力学的内容之前，首先介绍一些常用的基本概念，以免由于概念不清而引起错误和混乱。

一、热力学中的几个基本概念

1. 体系与环境

我们知道，自然科学研究的对象是千变万化、丰富多彩的自然界，其中各种事物、各个部分始终是相互影响并相互联系的。但是，为研究的方便，在热力学上，有必要先确定研究的对象、范围和界限。也就是说，通常把某一部分物体或空间，人为地与自然界的其它部分分开，作为研究的对象。被划分出来作为研究对象的这部分物体或空间称为体系（或系统）。所以体系实际上就是我们主要的研究对象。体系以外与之有关的部分称为环境。

体系和环境的划分是根据人们研究问题的需要而确定的。例如，在烧杯中有稀硫酸溶液，我们把少许锌粒投入其中，观察其反应，则加有锌粒的硫酸溶液就是研究的对

象，即为体系。而溶液以外的部分（如烧杯、溶液上方的空气）就是环境。在化学反应中一般把作用物、产物作为体系，体系和环境之间不一定有明显的界限（界面），如上述反应 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{稀}) = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ ，属于体系的 H_2 进入大气，与环境——周围空气就没有明确的界线。

体系与环境往往有物质和能量的交换，按交换的不同情况，可以把体系分为三类：

- (1) 敞开体系：体系和环境之间，既有物质交换又有能量交换；
- (2) 封闭体系：体系和环境之间，没有物质交换，只有能量交换；
- (3) 孤立体系：体系与环境之间，既没有物质交换又没有能量交换。

如上述锌与硫酸溶液的反应就是敞开体系，但如果把它置于密闭容器内就成了封闭体系，再若把它放在绝热很好的密闭容器内，则可近似地当作孤立体系。严格地讲，孤立体系是不存在的，它只是科学上的抽象，实际上只能近似地体现。

应当注意：体系和环境是根据研究问题的需要而人为划分的，同一物质系统可以划分为不同的体系。例如上述金属锌与稀硫酸在敞口容器中进行的反应，如果以烧杯中溶液为体系，由于 H_2 气逸入大气，因而与环境间有物质和能量的交换，则属于敞开体系；若将化学反应（包括作用物与产物）作为研究的对象，那就应属于封闭体系。在讨论化学反应时，一般都选择后者，目的是为了便于研究一定量的物质在变化过程中能量变化的情况。因此必须注意，在敞口容器中进行的化学反应一般都作为封闭体系，而不是敞开体系。

2. 状态和状态函数

一个体系通常用其宏观性质（例如压力、温度、体积、能量、密度、聚集态、组成、重量等）来描述，这些性质的总和就确定了体系的状态。所以状态都是体系性质的综合表现。当这些性质有确定值时，体系就处于一定的状态；当体系的某个性质发生变化时，体系的状态也随之发生改变。因此，用数学的语言来说，这些用来规定体系状态的宏观性质都称为状态函数。例如，理想气体的状态，通常可用 p 、 V 、 T 、 n 等四个量来描写， p 、 V 、 T 、 n 都是状态函数。状态函数确定了，体系的状态也就确定了。反之，体系的状态确定了，体系所有的性质也都有确定值。体系的某一（或某些）性质变化引起体系由一种状态变化到另一种状态，变化前的状态称为起始状态（始态），变化后的状态称为最终状态（终态）。如图1-1所示。

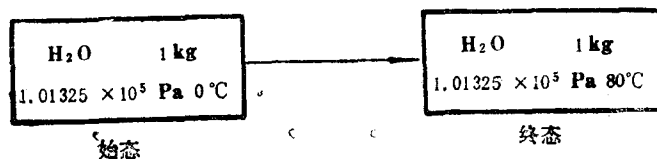


图 1-1

状态函数有以下两个特点：

(1) 体系的所有状态函数之间是相互联系的。只要测得某些可测量的性质，则可以通过各性质相互之间的关系计算出难以测量的性质。如 p 、 V 、 n 、 T 之间的关系可以通过理想气体状态方程式 $pV = nRT$ 表示，只要测出 p 、 V 、 T 、 n 中的任意三个，第四个状态函数值就可算出。

(2) 状态函数只决定于状态。状态确定了，状态函数值亦随之确定，状态发生变化，则状态函数的变化值只决定于始态和终态，而与变化的途径无关。例如一杯水由始态10℃变到终态50℃，或者先由10℃加热到70℃再冷却至50℃，或者采取其它的途径，其温度变化值都是

$$\Delta T = T_{\text{终}} - T_{\text{始}} = (50 - 10)^{\circ}\text{C} = 40^{\circ}\text{C} \text{ (或K)}$$

只要始终状态相同，则其温度变化值一定相等，与怎样由始态变化到终态无关，显然温度是状态函数。广而言之，任何一个量，只要确定是状态函数，它必然有这些性质。反之，某量具有状态函数的性质，则它一定为状态函数。利用状态函数这一特性，可以使所研究的问题大大简化，因为我们可以避开研究许多复杂的中间过程，只要知道始终态就可以求出某些状态函数的变化值，从而解决许多疑难的实际问题。

二、热力学第一定律

热力学第一定律实际上是能量守恒及转化的定律，这一定律是根据无数事实 and 实际经验总结出来的，并不是根据什么原理推导得出的。从19世纪中叶建立迄今为止的一百多年来，还没有发现自然界的任何变化违反这一定律，即通过实践证明这一规律是完全正确的，它适用于物理过程、化学反应及其它任何宏观过程。

任何体系都具有一定的能量，一个体系内部能量的总和，称为该体系的内能，用 U 表示。设某一体系始态内能为 U_1 ，吸收热量 q ，从环境得到功 W 而变成终态，终态内能为 U_2 ，则

$$\begin{aligned} U_2 &= U_1 + (q + W) \\ U_2 - U_1 &= q + W \\ \Delta U &= q + W^* \end{aligned} \quad (1-1)$$

式(1-1)即为热力学第一定律的数学表示式。其物理意义是：在封闭体系中，状态发生变化时，体系内能的变化量等于体系吸收的热量与体系所得到功的和。热力学第一定律也可以用图1-2表示。

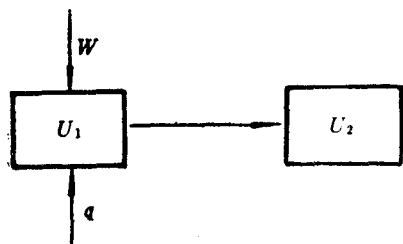


图 1-2

ΔU 为正值表示经过变化后体系内能增加， ΔU 为负值表示经过变化后体系内能减少。

对热力学第一定律表达式中的各项进行简单的讨论如下：

1. 内能是状态函数

内能是体系内部能量的总和。它包括体系内部各种分子的动能、分子间的势能，电子运动能、原子核能等各种运动形式能量。应该指出，它不包括体系在力场中作整体运动时的动能和势能。由于人们对物质内部的各种相互作用的能量的认识是无止境的，因此无法知道体系内能的绝对值，但人们关心的是体系在变化的过程中吸收和释放了多少能量，也就是内

* 有的书刊中，规定系统向环境做功时 W 为正值，环境向系统做功时 W 为负值。

则 $\Delta U = q - W$

能的变化值 ΔU 。

内能既是体系内部能量的总和，只取决于状态，因此是一个状态函数。也就是说，体系的内能在一定状态下，有确定的值，其变化量 ΔU 只决定于始态和终态，而与变化的途径无关。

例如，有一种含16g氧和2.016g氢的混合气体，在温度为25℃、压力是 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 时，它的密度、折光率、导热率等性质一定，也就是它的状态一定，其内能肯定

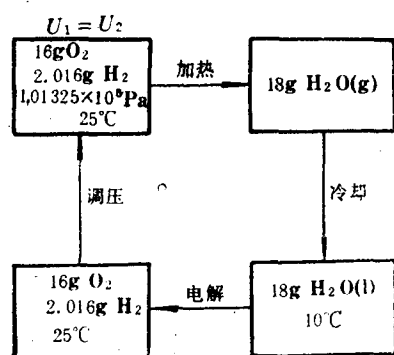


图 1-3

也是一定的。如将此混合气体加热到高温，使氢氧化合成水，然后再冷却到10℃，用电解法将水分解成氢与氧，再将此混合气体加热到25℃，压力调到 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ ，该混合气体经过了如此复杂的过程，但最后又回到了原来的状态。过程的变化见图1-3。因内能的变化取决于始态与终态而与变化途径无关，由于始态与终态一样，因而

$$U_1 = U_2 \text{ 即 } U_2 - U_1 = \Delta U = 0$$

体系从一个状态转变到另一个状态时状态变化的过程称之为热力学过程，简称过程。如在整个过程中

体系的温度恒定并等于环境的温度 ($T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}}$)，就称为恒温过程。如整个过程中体系的压力不变并等于环境的压力 ($p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{外}}$)，就称为恒压过程。如整个过程中体系体积不变，则为恒容过程。体系在变化过程中与环境没有热交换，称为绝热过程。

掌握状态函数的特点，对学习热力学内容与方法是十分重要的，因热力学的内容与方法，实际上就是在一定条件下，利用若干个特定的状态函数，来解决能量变化以及反应变化的方向与限度问题。利用状态函数解决上述问题，既不必考虑过程变化途径的复杂性，又不涉及到物质的内部结构，而只需要知道体系变化的始态与终态，这就大大简化了解决问题的方法。

2. 热和功

热和功都是体系和环境间能量的传递形式，只有在体系从一状态转换成另一状态的过程中才表现出来，例如，热是在变化过程中由于体系和环境之间因温度差而产生的能量交换形式。一般规定体系吸热为正、放热为负。

力学中，功 = 力 × 位移，化学上把功的概念推广了，认为除热之外，一切其它形式的能量交换都称为功，以 W 表示。环境对体系做功，则体系做正功， W 取“+”号，体系对环境做功，体系做负功， W 取“-”号。功的种类很多，但可概括为两大类：一类是膨胀功（又称体积功），指体系在变化前后，由于体积膨胀时需要克服外部阻力所做的功。

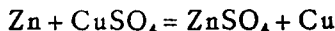
$$W_{\text{体}} = \text{膨胀功} = - p_{\text{外}} \Delta V$$

式中 $p_{\text{外}}$ ——体系膨胀时反抗的外压；

ΔV ——体系膨胀前后的体积变化， $\Delta V = V_{\text{终}} - V_{\text{始}}$

另一类是有用功，热力学中把除膨胀功以外的功称作有用功（或非体积功），用

$W_{\text{有}}$ 表示, 如电功、表面功等。化学反应若要做有用功, 则需要特殊的安排或者需要特殊的装置, 如



在烧杯中进行反应, 只放热而不能做功, 若构成原电池, 则可做电功。

总之, 功包含膨胀功和有用功两部分, 即

$$W = W_{\text{体}} + W_{\text{有}}$$

因此, 热力学第一定律又可写成

$$\Delta U = q + (W_{\text{体}} + W_{\text{有}})$$

综上所述, 功与热是体系从一种状态转变成另一种状态过程中, 体系与环境之间能量交换的形式, 没有过程就没有功和热, 它们的数值与体系变化的过程有密切的关系, 因而 W 和 q 都不是状态函数。

又如, 设有一个气缸, 配以一个没有摩擦、没有重量的活塞, 气体压力为 $4 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, 把它放在恒温器内恒温, 让气体以三种不同的途径(始态和终态相同)作等温膨胀, 体积从 V_1 到 V_2 , 压力则由 $4 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 到 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

第一种途径: 体系从 $4 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 一次减至 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, 在此压力下膨胀至体积 V_2 , 所做的功如图1-4(a)中斜线部分所示。

第二种途径: 气体分三次膨胀, 由 $4 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 减至 $3 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, 再减至 $2 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, 最后减至 $1 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, 整个过程所做的功如图1-4(b)中斜线部分所示。

第三种途径: 将气体分成无数次无限小的阶段进行膨胀, 每次减小一个无限小的压力, 体系所做的功如图1-4(c)中斜线部分所示。

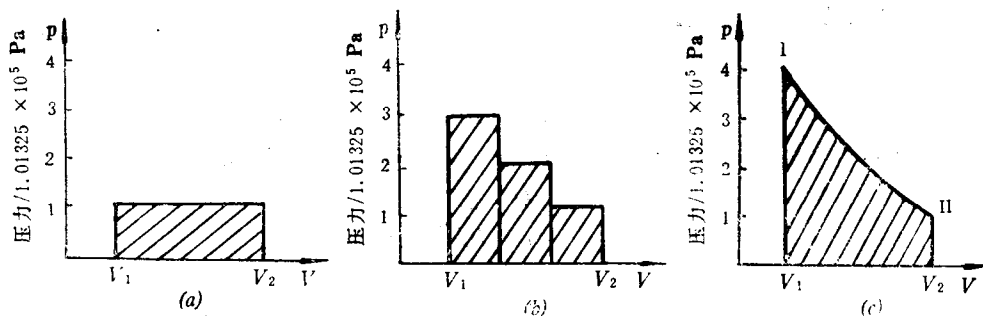


图 1-4

显见, 中间阶段愈少, 体系所做的膨胀功愈小, 中间阶段增加, 膨胀功增大, 图1-4(c)所做的功最大, 已达到极限, 是体系对环境所可能做的最大功。

在热力学中有一极重要的过程, 称为可逆过程。某一体系经过某一过程, 由一种状态变到另一种状态(如图1-4(c)由状态 I 变到状态 II)之后, 如果能使体系和环境都完全复原(即体系回到原来的状态 I, 同时消除原来过程对环境产生的一切影响, 环境也恢复原来的状态), 则这一过程就称为可逆过程, 反之就称为不可逆过程。图1-4(c)描述的过程就是可逆过程。可逆过程做的功最大。它是一种理想的过程, 客观世界并不

存在, 实际过程只能无限地趋近它。但这一概念很重要, 以后我们可以看到一些重要的热力学函数的增量只有通过可逆过程才能求得。

从上面讨论的内容, 了解到化学能与热能的转换服从热力学第一定律。热和功是与过程有关的量, 因此在进行反应热计算时, 首先要弄清过程的性质, 是恒压(过程)反应热, 还是恒容(过程)反应热。实践证明, 同一种反应分别在恒容或恒压条件下进行, 它与环境交换的热量是不同的, 下面将具体地讨论恒压反应热和恒容反应热。

§ 1-2 恒压反应热与恒容反应热

一、恒容反应热

化学反应热是指体系在恒温变化过程中, 只做膨胀功时所放出或吸收的热量, 它的变化量与内能的关系, 可以从热力学第一定律体现出来

$$\Delta U = q + W \quad W = W_{\text{有}} + W_{\text{体}}$$

$$\text{体系向环境只做体积功时} \quad W_{\text{有}} = 0 \quad W_{\text{体}} = -p\Delta V$$

$$\text{而恒容时} \quad \Delta V = 0 \quad p\Delta V = 0$$

$$\text{因而} \quad \Delta U = q \quad (\text{此时}, q = q_v) \quad (1-2)$$

上式说明, 恒容反应热在数值上就等于体系内能的变化, 如 $q_v = 15\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则体系所吸收的 $15\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 热量, 全部转变成体系的内能。如 $q_v = -15\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则是体系内能减少了 $15\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 全部以热的形式释放。

二、恒压反应热——焓变

根据热力学第一定律

$$\Delta U = q + (W_{\text{有}} + W_{\text{体}})$$

$$\text{恒压情况下体系向环境只做体积功时}, W_{\text{有}} = 0, W_{\text{体}} = -p\Delta V, q = q_p$$

$$\text{所以} \quad \Delta U = q_p - p\Delta V$$

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

$$q_p = (U_2 - U_1) + (p_2V_2 - p_1V_1)$$

$$= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

为了方便起见, 令 $U + pV = H$, H 称为焓, 代入上式

$$\text{则} \quad q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-3)$$

ΔH 即为焓变。

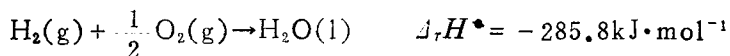
因为 $\Delta H = q_p$, 焓变在数值上等于恒压反应热, 而一般化学反应, 大都是在 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 敞口容器中进行的, 而且许多反应伴随有明显的体积变化, 所以, 我们遇到的反应, 大部分是在恒压下进行, 因而了解焓变 ΔH 比恒容时的内能变化 ΔU 更有实用价值。通过焓变值 ΔH , 就可知道恒压反应热的大小。

在应用焓变 ΔH 时, 要注意它的一些特点:

(1) 因为式 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ 中, U 、 p 、 V 都是状态函数。所以同一状态下由 U 、 p 、 V 等组合的焓也是状态函数, 其增量 ΔH 就必然只与体系的始态和终态有关, 而与过程无关。

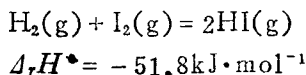
(2) 恒压下, 过程热量的变化用 ΔH 表示。对于化学反应用 $\Delta_r H$ 表示, 吸热为正, 放热为负, 即 $\Delta_r H > 0$, 反应吸热; $\Delta_r H < 0$, 反应放热。与 U 一样, H 的绝对值也无法测求。

(3) 在标准态时, 化学反应热用 $\Delta_r H^\circ$ 表示。“ $\circ$ ”表示标准态(含义见 §1-3 三), $\Delta_r H^\circ$ 的单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。它是指按所给反应式进行(或者说以所给反应式为基本单元) 1mol 反应时体系的焓变。因此 $\Delta_r H^\circ$ 的大小与反应物、生成物的量有关(所给的方程式)。如



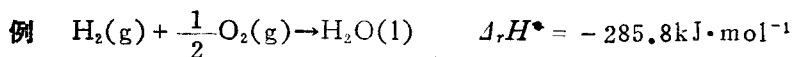
上述两个方程式焓变值不同, 但所表示的都是 1mol 反应, 只不过是所给定的基本单元不同而已。前者是以 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 为基本单元, 而后者则是以 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 为基本单元。这种按所给反应式的系数比例进行了一个单元的化学反应称之为 1mol 反应, 或者说其反应进度 ξ 为 1mol (关于反应进度见第三章)。

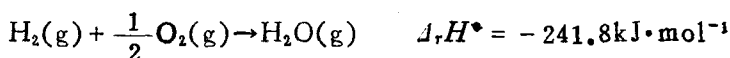
应该注意到在热化学中所写的方程式都表示一个已经完成了的反应, 也就是反应进度为 1mol 的反应。例如



即表示完成上述 1mol 反应(按上述方程式的化学计量系数)时的焓变为 -51.8kJ 。上述方程式还有另一个含义, 即代表 1mol 纯的 H_2 和 1mol 纯的 I_2 蒸气完全发生反应生成 2mol 纯的 HI 气的反应。这个反应是一个想象的过程, 也许它们根本就没有混合。如果把 1mol 的 H_2 气与 1mol 的 I_2 蒸气混合, 实际上不会有 51.8kJ 热量放出。这是因为反应到一定程度即达到平衡后反应就“停止”了, 有相当一部分 H_2 气与 I_2 蒸气没有发生作用。实际上要将 1mol I_2 蒸气与 100mol 的 H_2 气(或更多)混合, I_2 才能几乎完全反应而生成 HI 气, 放出 51.8kJ 左右的热量。不过, 这里多余的 H_2 气实际上并没有参加反应, 当然不会放出热量, 因而也与反应式无关。

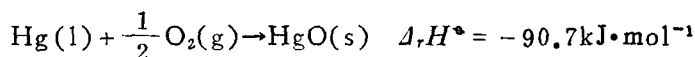
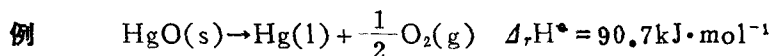
(4) $\Delta_r H^\circ$ 与物质的聚集状态有关。因为 U 、 H 的数值与体系的状态有关, 因此在书写方程式时必须注明各物质所处的状态, 对于固体, 有时还需注明其结晶状态。一般反应式中用“气”(g)代表气体, 用“液”(l)代表液体, 用“固”(s)代表固体。习惯上, 如果不注明压力和温度, 本书所使用的数据都是指压力为 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 、温度为 298.15K 。





生成气态 H_2O 和液态 H_2O ，反应焓变的差值为 $-44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，即是 1 mol 水变成 1 mol 水蒸气的汽化热。

(5) 正反应与逆反应的 $\Delta_r H^\circ$ 值大小相等，符号相反。



(6) 反应焓变 $\Delta_r H^\circ$ 与温度、压力的关系。温度对焓的影响较大，而 $\Delta_r H^\circ = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反应物}}$ ，温度升高 $H_{\text{生成物}}$ 与 $H_{\text{反应物}}$ 都随之上升，结果二者互相起抵消作用，使 $\Delta_r H^\circ$ 在相当宽的温度范围内几乎维持不变，所以当温度不是很高时，温度对 $\Delta_r H^\circ$ 的影响可以忽略。压力对 $\Delta_r H$ 也有影响，由于我们以后用到的 $\Delta_r H$ 数据都是指 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下，即处于标准状态的 $\Delta_r H$ 用 $\Delta_r H^\circ$ 表示，这样，就可以不考虑压力的影响了。

§ 1-3 反应热的测定与计算

由上面讨论得到

$$q_v = \Delta U$$

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

ΔU 与 ΔH 是状态函数 U 与 H 的增量，所以在此情况下， q_p 与 q_v 的数值都只和体系的始态和终态有关，而与途径无关，这给它们的测求与计算都带来不少方便。

一、反应热的测求

测量反应热的仪器叫量热计。量热计的形式虽多种多样，但其测定原理都是相同的。

1. 测定原理

利用反应所吸收或放出的热，使量热计的温度改变，根据量热计的热容（常用的是比热，即指将 1 g 物质升高 1 K 所需的热量，单位是 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）可以计算出反应的 q_v 。如果反应在溶液中进行，反应本身不涉及气体，而且放出的热量不太大，可以被溶液全部吸收。若溶液质量为 m ，比热为 c ，当化学反应在量热计中进行后使溶液温度由 T_1 升高 T_2 ，则反应热 q_v 的数值，刚好等于水溶液获得的热量，只是符号相反，即

$$q = -mc(T_2 - T_1)$$

$$q_v = \Delta u = q$$

若反应涉及气体或者反应热很大（例如，燃料的燃烧），情况就比较复杂。一般常用弹式量热计来测定其反应热。弹式量热计主要包括特制的耐高压的密闭容器——钢弹和能够吸收热量的介质，如水等。

2. 测量方法

测量反应热时, 将已称重的反应物(固态或液态; 若需通入氧气, 氧气可不称重)

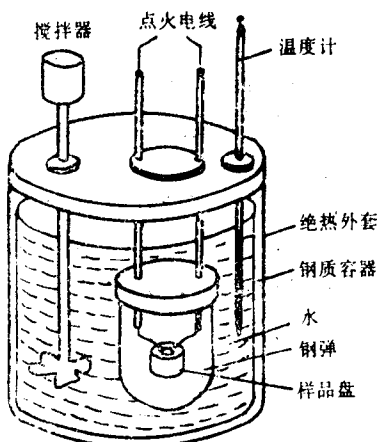


图 1-5 弹式量热计示意图

全部装入该钢弹内, 密封后将钢弹安置在一金属(钢质)容器中, 然后往此金属容器内加入足够的已知质量的水, 将钢弹淹没。金属容器应与环境绝热(图 1-5 中在金属容器与环境之间有一绝热外套)。精确测定体系的起始温度 T_1 后, 用电火花引发反应, 反应放出的热量能使体系(包括钢弹及内部物质、水和金属容器等)的温度升高。温度计所示最高读数即为体系的终态温度 T_2 。

弹式量热计所吸收的热量(即反应热效应)可分为两个部分: 一部分是加入的水所吸收的, 另一部分是钢弹及内部物质和金属容器等(通常简单地总称为钢弹)所吸收的。前一热量, 以 q_{H_2O} 表示,

可按下式计算, 溶液是水, 由于是吸热, 用正号表示, 即

$$q_{H_2O} = c_{H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot \Delta T$$

后一热量以 q_b 表示, 其计算涉及钢弹及内部物质和金属容器的比热和质量, 通常把它们合在一起称为钢弹组件的总热容(系统物质升高1K或1℃所需要的热量叫做热容, 单位为 $J \cdot K^{-1}$), 以符号 C_b 表示, 也就是这些钢弹组件每升高1K所需的总热量。这样, 钢弹组件所吸收的热量为

$$q_b = C_b \cdot \Delta T$$

显然, 反应所放出的热量在数值上等于水所吸收的热量和钢弹组件所吸收的热量, 从而可得

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

钢弹的总热容 C_b 可借一已知反应热值的样品而求得。例如, 将0.500g 苯甲酸(C_6H_5COOH)在盛有1209g 水(H_2O)的弹式量热计的钢弹内(通入氧气)完全燃烧(氧化)尽, 系统的温度由23.20℃上升到25.44℃。已知在此条件下苯甲酸完全燃烧的反应热为 $-3226 kJ \cdot mol^{-1}$ 。根据

$$q = -(c_{H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot \Delta T + C_b \cdot \Delta T)$$

由于水的比热 c_{H_2O} 为 $4.18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$, 水的质量 m_{H_2O} 为1209g, 而 C_6H_5COOH 的摩尔质量为 $122.0 g \cdot mol^{-1}$, 因此0.500g 苯甲酸完全燃烧的反应热为

$$q = -3226 kJ \cdot mol^{-1} \times \frac{0.500 g}{122.0 g \cdot mol^{-1}} = -13.22 kJ$$

又 $\Delta T = (25.44 - 23.20)^\circ C = 2.24^\circ C$ (或K)

代入上式, 可得

$$-13220 J = -(4.18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1} \times 1209 g \times 2.24 K + C_b \times 2.24 K)$$

$$C_b = 848 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

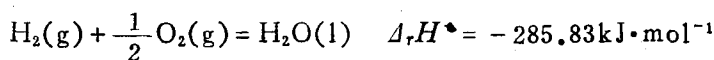
即铜弹的总热容为 $848 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

二、盖斯定律——焓变值的计算依据

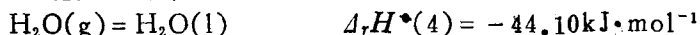
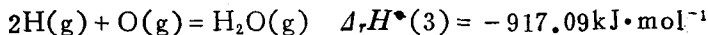
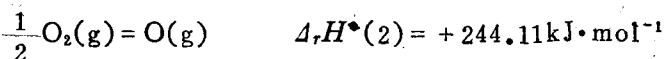
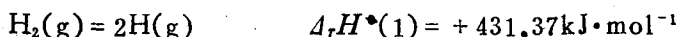
1840年，俄国科学家盖斯（Г·И·Гесс）分析了大量反应热的测量结果，总结出一条经验规律：“若是一个反应可以分为几步进行，则一切局部反应的反应热之总和与这个反应一步进行时的反应热相同”。人们把这条经验规律称为盖斯定律。

盖斯定律只适用于等容过程或等压过程（因为它们符合等温等容不做有用功或等温等压不做有用功的条件），由于热力学第一定律的建立为这一实验定律提供了理论依据，它也就成为第一定律的必然结果了。因为焓（或内能）是状态函数，只要化学反应的始态和终态给定了，则 $\Delta_r H^\circ$ （即 q_p ）或 ΔU （即 q_v ）便是定值，而与通过什么途径来完成这一反应无关。

例 1-1 已知：



而这一反应也可以分以下四步完成（图1-6）：



根据盖斯定律

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_r H^\circ(1) + \Delta_r H^\circ(2) + \Delta_r H^\circ(3) + \Delta_r H^\circ(4) \\ &= -282.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

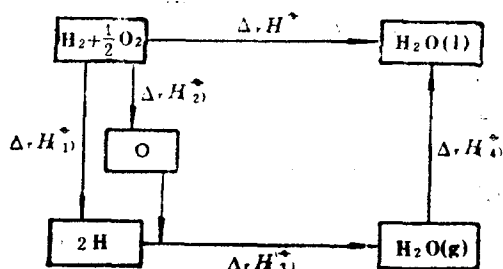


图 1-6

计算结果与一步反应 $\Delta_r H^\circ = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 基本相等。

三、单质和化合物的标准生成焓和反应的标准焓变

在反应热的计算中单质和化合物生成焓（生成热）最为重要，利用它可以进行许多有关热力学的计算。

由于化学反应中能量变化受外部各种条件的影响，因此为了确定一套精确的热力学数据，国际上规定了物质的标准条件。处于标准条件下的状态称热力学标准状态，简称标准态。

对于固体或纯液体，压力为 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和温度为 T 的状态为标准态。由于温度没有给定，因此，每个 T 都存在一个标准态。标准态压力常以符号 p° 表示。对于纯气