

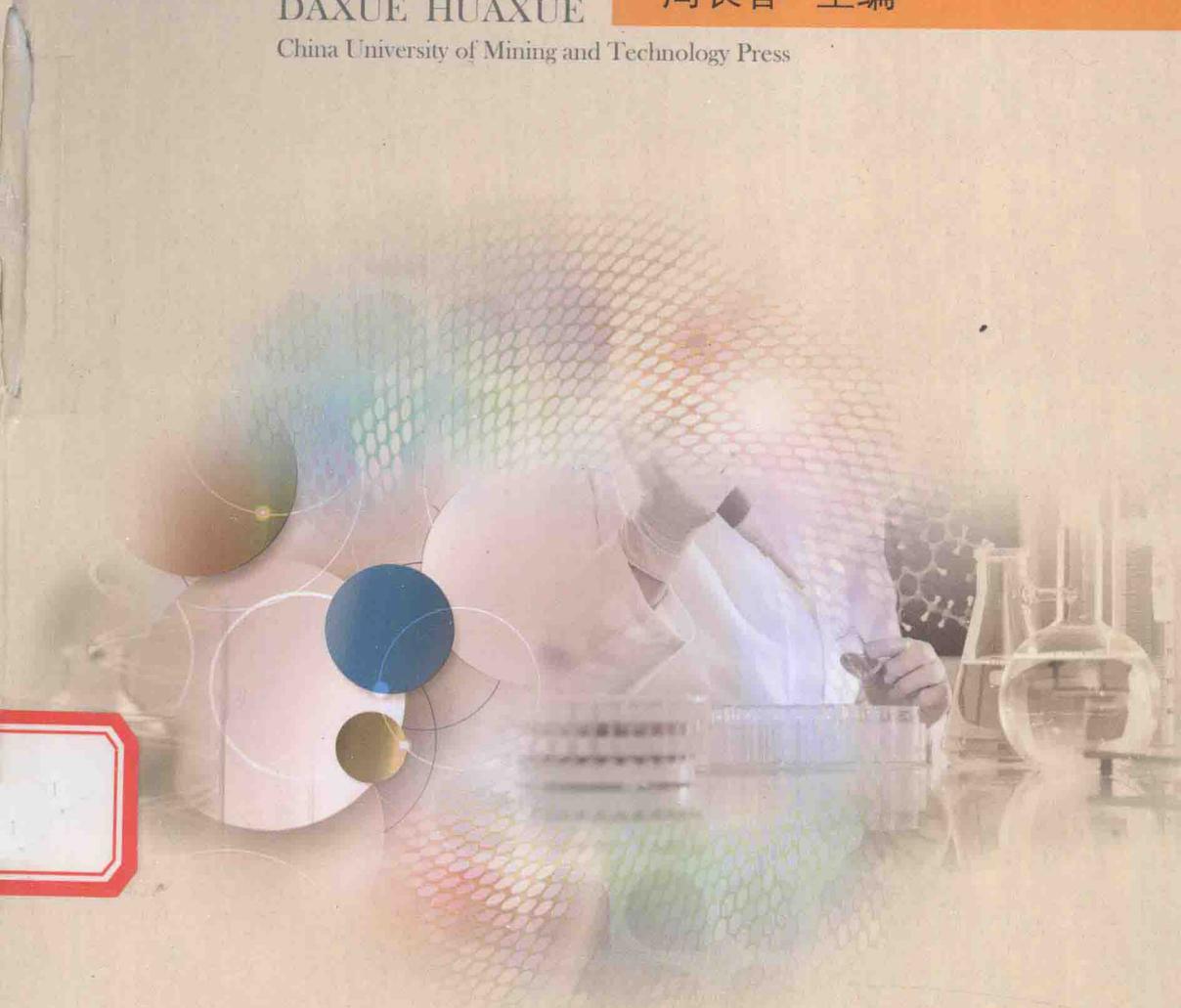
# 大学化学

第二版

DAXUE HUAXUE

周长春 主编

China University of Mining and Technology Press



中国矿业大学出版社

# 大学化学

主编 周长春

副主编 蒋荣立 吉琛 郑菊花  
樊星 赵小燕

中国矿业大学出版社

## 内 容 简 介

本教材依据教育部相关规定,针对非化学化工类理工科四年制本科生对化学基本知识、基本技术和基本方法的需求和学时分配,整合了原无机化学、分析化学和物理化学的相关知识编写而成。本教材在教学内容的编写上力求达到基础性和科学性等各方面的统一,在保证化学基本原理、基本技术和基本方法的前提下,注意化学与工程技术、医学、药学、材料的紧密联系,介绍化学在这些学科中的应用。本教材的主要内容包括物质的聚集状态、化学反应的基本规律、溶液中的四大平衡及相关分析方法、物质结构等。目的是让读者对化学的知识体系和进展有一个较为全面的了解。

### 图书在版编目(CIP)数据

大学化学 / 周长春主编. —2 版. —徐州 : 中国矿业大学出版社, 2016. 6

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3155 - 0

I. ①大… II. ①周… III. ①化学—高等学校—教材  
IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 146661 号

书 名 大学化学

主 编 周长春

责任编辑 褚建萍

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail:cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 15.25 插页 1 字数 300 千字

版次印次 2016 年 6 月第 2 版 2016 年 6 月第 1 次印刷

定 价 26.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

## 前　　言

在人类发展的历史长河中,科学技术的迅猛发展极大地改善了人类生存条件和生活状况。化学作为自然科学中的基本学科之一,与人类的现代文明有着密不可分的关系。人类的衣食住行无处没有化学,尤其是当前人们普遍关心的新能源、新材料、新资源的开发与利用,环境保护与可持续发展等问题都离不开化学知识和理论。在科学技术日新月异、学科交叉已经成为时代特征的今天,国内各高等院校普遍在非化学化工专业开设“大学化学”课程,作为普通高等教育的基础课程之一,以提高大学生的综合素质,改善知识结构体系,培养合格的建设者和接班人。

目前,我国高等教育的改革和发展进入了一个新的历史阶段,给大学化学教学改革提出了更高的要求,不仅要求学生在有限的学时内掌握必要的专业知识,而且要求学生有宽广的知识面,从而培养出复合型技术人才。本教材是在教学为先、育人为本的原则下,从培养高素质工科人才的总体需要出发,针对工科专业学生对化学基本知识、基本技术、基本方法的需求,将无机化学、物理化学、有机化学、材料化学、能源化学等相关部分知识进行整合编写而成的。主要介绍化学反应的基本原理、水溶液中的离子平衡、氧化还原反应与电化学基础、配位化合物与配位平衡、物质的结构基础、化学与社会等内容,还特别增加了化学的应用知识等充分反映化学与现代社会息息相关的内容,力争在较少的学时内使学生对化学知识理论体系有一个较为全面的认识。希望本教材能够帮助学生用现代化学的观点观察、分析和研究物质世界的变化,培养学生的综合素质和在实践中分析问题、解决问题的能力,为今后的学习和工作打下一定的基础。

参加本教材编写的人员:周长春(第一章、第六章、附录二)、赵小燕(第二章)、蒋荣立(第三章、附录一)、吉琛(第四章)、郑菊花(第五章)、樊星(第七章)。全书由周长春、吉琛统稿。

编　　者

2016.3

# 目 录

第一章 绪论 .....	1
第二章 化学反应的基本原理 .....	6
第一节 化学反应的热效应 .....	6
第二节 化学反应进行的方向 .....	10
第三节 化学平衡 .....	15
第四节 化学反应速率 .....	19
习题 .....	27
第三章 水溶液中的离子平衡 .....	30
第一节 溶液浓度的表示方法 .....	30
第二节 稀溶液通性 .....	31
第三节 酸碱理论 .....	36
第四节 弱酸、弱碱的解离平衡 .....	38
第五节 多相离子平衡 .....	49
习题 .....	57
第四章 氧化还原反应与电化学基础 .....	64
第一节 氧化还原反应的基本概念 .....	64
第二节 原电池及电动势 .....	68
第三节 参比电极和浓差电池 .....	76
第四节 电动势与电极电势的应用 .....	78
第五节 电解 .....	81
第六节 化学电源 .....	84
第七节 金属腐蚀和防腐 .....	90
习题 .....	95

---

第五章 配位化合物与配位平衡.....	101
第一节 配位化合物.....	101
第二节 配位平衡.....	106
第三节 配合物的应用.....	109
习题.....	116
第六章 物质结构基础.....	120
第一节 氢原子结构.....	120
第二节 多电子原子结构与元素周期律.....	127
第三节 化学键理论.....	134
第四节 分子间作用力.....	145
第五节 晶体结构.....	150
第六节 物质结构理论的应用.....	152
习题.....	156
第七章 化学与社会.....	160
第一节 化学与能源.....	160
第二节 化学与材料.....	167
第三节 化学与环境.....	173
附录一 实验.....	181
实验一 化学反应焓变的测定.....	185
实验二 醋酸解离度和解离平衡常数的测定.....	187
实验三 水的硬度的测定.....	190
实验四 化学平衡常数的测定(分光光度法).....	192
实验五 食品添加剂中硼酸含量的测定.....	195
实验六 氧化还原反应与电化学.....	196
实验七 配位化合物的生成及其性质.....	202
附录二 各种数据表.....	207
附表 1 一些常见单质、离子及化合物的热力学函数 .....	207
附表 2 弱电解质的解离常数 .....	223
附表 3 一些难溶电解质的溶度积 .....	225
附表 4 标准电极电势表(25 °C) .....	227

附表 5 某些配离子的不稳定常数 .....	230
附表 6 常见离子和化合物的颜色 .....	232
附表 7 几种缓冲溶液的配制方法 .....	234
附表 8 实验室常用酸、碱溶液的浓度 .....	235
 参考文献 .....	236

# 第一章 绪 论

## 一、化学的地位与作用

化学是一门自然科学,是人类认识物质世界、改造物质世界的重要方法和工具。人类从自然界中获得各种各样的物质,吃、穿、住、行、用等无不密切地依赖化学,能源、生物、材料、医学、信息等科学领域均离不开化学的基础与支撑作用。目前已经被人们发现的天然和人工合成的化学物质有几千万种,化学反应更是多得不计其数。

化学是人类文明的基石。化学与人类生活、社会发展的各种需要息息相关,它为人类提供食物、衣服、住房、能源,保护人类的生存环境,帮助人类战胜疾病,增强国防力量,保障国家安全。在现实生活中,化学无处不在,从星际空间的探索,到地层深处矿物的生成,化学的研究对象几乎包括整个物质世界。物质永远处于不停的运动和变化之中,包括机械运动、物理运动、化学运动、生命运动和社会运动共五种形式。其中化学运动即化学变化,主要特征是在原子核不变的前提下,发生电子的得失和转移进而生成新的物质。因此说,化学是在原子和分子水平上研究物质的性质、组成、结构、变化规律及其能量关系的科学。

化学是一门社会迫切需要的中心学科,人们的各种科学研究、生产活动乃至日常生活,都要时时刻刻与化学打交道。化学为其他学科的发展和人们的生活提供了必需的物质基础。我国著名化学家徐光宪院士曾著文指出:“如没有发明合成氨,合成尿素和第一、第二、第三代新农药的技术,世界粮食产量至少要减半,60亿人口中的30亿就会饿死;没有发明合成各种抗生素和大量新药物的技术,人类平均寿命要缩短25年;没有发明合成纤维、合成橡胶、合成塑料的技术,人类生活要受到很大影响;没有合成大量新分子和新材料的化学工业技术,20世纪的六大技术(信息、生物、核科学、航天、激光、纳米)根本无法实现。”只要我们生活在物质世界,就不能不与化学发生联系,化学是一门中心学科的地位是十分清楚的(图1-1)。

化学是人类的无尽财富,不仅能够提供我们生活所需,也能解决我们身边的现实问题。在工业文明高度发达的今天,人类生存环境遇到了前所未有的挑战,能源与环境问题已经成为限制人类发展的瓶颈,而化学科学技术可以帮助我们开辟出一条可持续发展的道路。许多新能源,比如太阳能、核能的开发、存储及

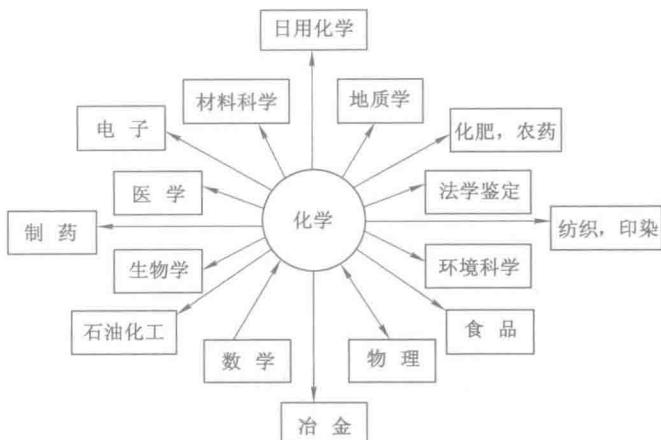


图 1-1 化学是一门中心科学

利用,节能材料的发展等都与化学密切相关,环境的保护与恢复也需要化学工作者的不懈努力。

## 二、化学变化的基本特征

物质的变化分为两种:一种是物理变化,另一种是化学变化。化学变化主要有以下几个特征。

### 1. 化学反应遵守质量守恒定律

化学变化是反应物的原子通过旧化学键破坏和新化学键形成而重新组合的过程。以氢气在氯气中燃烧生成氯化氢气体为例,在燃烧过程中氢分子的 H—H 键和氯分子的 Cl—Cl 键断裂。氢原子和氯原子通过形成新的 H—Cl 键而重新组合生成氯化氢分子。在化学反应过程中,原子核不发生变化,电子总数也不改变,因此,在化学反应前后,反应体系中物质的总质量不会改变,即遵守质量守恒定律。这条定律是组成化学反应方程式和进行化学计算时的依据。上面讲到的氢气在氯气中的燃烧反应,可用如下方程式表示



### 2. 化学变化都伴随着能量变化

在化学反应中,拆散化学键需要吸收能量,形成化学键则需要放出能量,由于各种化学键的键能不同,所以当化学键改组时,必然伴随能量变化;在化学反应中,如果放出的能量大于吸收的能量,则此反应为放热反应,反之则为吸热反应。

## 三、化学的分支学科

从学科的角度来看,化学属于一级学科,按其研究对象和目的的不同,它的

分支学科包括无机化学、有机化学、物理化学、分析化学等。

### 1. 无机化学

无机化学这一分支的形成是以 19 世纪 60 年代元素周期率的发现为标志的。它主要研究的对象是除碳氢化合物及其衍生物以外的所有元素及其化合物组成、性质、结构和有关化学基础理论。时至今日，科学家已经发现的元素有 110 多种，无机化合物数量达数十万种。进入 20 世纪以来，由于化学工业及其他相关产业的兴起，无机化学有了更加广阔的舞台，如航空航天、石化能源、信息科学以及生命科学领域的发展，推动了无机化学与这些领域的融合与交叉，出现了无机材料化学、生物无机化学、有机金属化学、理论无机化学等新兴领域，使传统的无机化学再次焕发出勃勃生机。

### 2. 有机化学

有机化学是一门研究碳或碳氢化合物及其衍生物的组成、结构、性质、合成及其相关理论和应用的科学。

有机化学的结构理论和分类形成于 19 世纪下半叶。1861 年凯库勒提出碳的四价概念及 1874 年范特荷甫和勒贝尔的四面体学说，至今仍是有机化学最基本的概念之一。世界有机化学权威杂志就是用 Tetrahedron(四面体)命名的。医药、农药、染料、化妆品等都与有机化学有关。有机化合物都含有 C、H 两种元素，有些还含有 O、P、Cl、N、S 等非金属元素，现在已知的有机化合物数量接近 1 000 万种。而周期表中 100 多种元素形成的无机化合物才只有几十万种。有机化学是化学研究最庞大的领域。

### 3. 物理化学

1887 年，范特荷甫创办了《物理化学杂志》，标志着这个分支学科的形成。

物理化学是化学学科的基础理论部分，物理化学的主要内容包括化学热力学、化学动力学、结构化学三个方面。化学热力学是化学各分支科学的普遍基础，根据热力学来判断系统的稳定性、化学反应的方向和进行的程度。热化学、电化学、溶液化学、胶体化学都是化学热力学的组成部分。化学动力学主要研究化学反应的速率和反应机理。结构化学主要研究原子、分子的结构以及其结构与宏观性质的相互关系。

### 4. 分析化学

分析化学是研究物质的化学组成和化学结构的分析方法及其理论的一门科学。按其分析方法可以分为化学分析和仪器分析。分析化学分支形成最早，19 世纪初，相对原子质量的准确测定促进了分析化学的发展，这对相对原子质量数据的积累和周期律的发现都有很重要的作用。1841 年 Berzelius J. 的《化学教程》、1846 年 Fresenius C. R. 的《定量分析教程》和 1855 年 Mohr E. 的《化学分

析滴定法教程》等专著相继出版,其中介绍的仪器设备、分离和测定方法,已初现今日分析化学的端倪。

分析化学的研究对象是物质的化学组成,它所要回答的问题是物质含有哪些组分以及各组分的含量,这些组分可以是元素、化合物,也可以是官能团。分析化学在化学发展的历史上发挥着“眼睛”的作用,历史上的一些化学基本定律,如定比定律、倍比定律、质量守恒定律、元素周期律等的发现均与分析化学密切相关。

化学学科在发展过程中与其他学科交叉结合形成多种边缘学科,如生物化学、材料化学、环境化学、农业化学、地球化学、能源化学等等,这些学科交叉对于各门学科的发展都起到积极的推动作用。

#### 四、课程内容与学习方法

##### 1. 课程内容与学习要点

化学是生活中的一门工具,这门工具处理的是物质的结构、性质和变化的过程。大学化学涉及的是化学工具箱中一些最简单、最基本的工具,以及这些工具的原理和使用说明。物质结构是了解物质性质和功能的基础,在物质相互转化过程中,原子是最基本的组成单元;原子通过不同形式的化学键形成具有各种功能的分子;分子通过分子间力形成自然界各种各样的物质。因此了解和掌握物质间的相互转化和相互作用要从原子结构和组成入手。物质之间通过各种化学反应相互转化,化学反应的类型包括酸碱反应、沉淀反应、氧化还原反应、配位反应等。化学反应的过程伴随着能量的流动或转化,这些流动或转化的规则构成化学热力学和动力学原理。

##### 2. 学习方法

首先,应该重视大学化学基本概念的学习,大学化学的基本概念是在中学化学教学的基础上的延伸与拓展,是掌握化学基本原理的基础,在学习过程中务必掌握化学基本概念的精髓,领会实质,灵活运用;其次,要重视大学化学相关化学原理的学习,化学原理是人类在发展过程中对化学知识内部联系规律的总结,在学习过程中要掌握化学原理的本质,注重化学原理产生的背景、提出的理由、解决问题的思路和方法;最后,要强化自主学习,在大学里,教科书、参考书、科技文献、学科讲座等都可以作为学习的课本,资料室、图书馆、网络、实验室、教师甚至学生等等都可以作为学习的资源,应该积极获取新知识,实现自我更新和能力的提高。

大学化学是化学科学的导论课程,是工科专业的基础课程,主要介绍基本的化学理论,其主要任务是在中学化学的基础上,掌握近代化学基本理论、基本知识和基本技能,提高发现问题、分析问题和解决问题的能力,为今后的学习和工

作打下一定的化学基础。

展望未来，人类社会面临着环境污染、能源不足、粮食短缺等一系列重大难题，这些问题的解决离不开化学的知识和原理。学好化学、用好化学将是未来高素质人才应该具备的最重要的基本素质。

## 第二章 化学反应的基本原理

对于一个化学反应,人们总是希望在理论上预先知道该反应能否按预期的方向进行,如果能进行,如何通过控制反应条件改变反应的限度,这属于化学热力学研究的内容。此外,反应的速率是多少,是按照什么步骤进行的,这属于化学动力学研究的内容。化学反应基本原理对于正确指导化工生产、合理使用能源具有重要意义。

### 第一节 化学反应的热效应

#### 一、基本概念

##### 1. 热力学基本概念

###### (1) 系统与环境

人们为了研究方便,习惯于把研究对象从其他物质中独立出来,这种被人为独立出来的具有一定种类和一定质量的物质所组成的整体称为系统,而系统以外的其他部分称为环境。例如,如果将 1 mol 水蒸气作为系统,则容器和容器以外的部分被视为环境。根据系统与环境间有无能量和物质的交换,可将系统分为敞开系统、封闭系统和孤立系统。敞开系统与环境之间既有物质交换又有能量交换;封闭系统与环境之间没有物质交换只有能量交换;孤立系统与环境间既没有物质交换也没有能量交换。

###### (2) 状态与状态函数

在化学热力学中,状态不是指物质的聚集状态,而是指系统的物理性质和化学性质的总和(如质量、温度、压力、体积、密度、组成等)。当这些性质都具有确定的值时,系统就处于一定的状态,即热力学状态。当系统处于一定状态时,这些性质就具有一定的数值。因此,系统的状态是系统的物理、化学性质的综合表现,是系统一切性质的综合。

系统的状态可由状态函数进行描述,状态函数是描述体系性质的有确定值的物理量。用来确定状态的物理量如  $T$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $H$ 、 $U$ 、 $S$  等都是状态函数。因为系统的状态是系统多种性质的综合表现,所以各状态函数之间是相互联系的而不是各自独立的。状态函数有一个非常重要的性质,当系统的状态发生变化时,

状态函数的变化值只与系统的始态和终态有关,而与变化的具体途径无关。

### (3) 过程

系统状态发生任何的变化称为过程,实现这个过程的具体步骤称为途径。一个过程可以由多种不同的途径来实现,而每一个途径常由几个步骤组成。在遇到具体问题时,有时会给出明确的实现过程的途径,而有时则不一定给出。状态函数的计算在热力学中很重要,而状态函数的变化值只取决于过程的始态和终态,与途径无关。

### 2. 热力学第一定律

系统的状态发生变化时,系统和环境之间必然伴随着能量的交换,而能量交换的形式可以概括为“热”和“功”。热指的是在系统与环境间由于温度不同而传递的能量,用符号  $Q$  表示。功指的是除了热以外系统与环境间所传递的所有其他形式的能量,常用符号  $W$  表示,常见的功有体积功、非体积功等。热和功都是过程函数,不是状态函数。

系统内部能量的总和称为热力学能(也称内能),用符号  $U$  表示。人们无法知道一个体系内能的绝对值,但当封闭系统由一个状态变换到另一个状态时,系统内能的变化值可以通过热和功来确定。

能量是不能自生自灭的,但它可以变换形式,这就是能量守恒定律,在热力学中称为热力学第一定律。根据这一定律,当系统经历一个过程,如果某封闭系统由始态(内能为  $U_1$ )变化到终态(内能  $U_2$ ),在此过程中系统从环境吸收热量为  $Q$ ,对环境做功为  $W$ ,根据能量守恒定律,体系内能的变化值为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (2-1)$$

这就是热力学第一定律的数学表达式。

### 3. 化学反应的热效应

根据热力学第一定律,化学反应过程的热效应可由下式求得:

$$Q = \Delta U - W$$

式中, $W$  包括各种形式的功,但是一般情况下,如果一个化学反应不在特定的装置中进行,反应中就只有系统体积变化引起的体积功,用  $W'$  表示体积功。不难证明,对于恒压过程,体积功的计算公式为:

$$W' = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V \quad (2-2)$$

将体积功代入热效应公式,有:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (2-3)$$

式中, $Q_p$  表示恒压过程的热效应,上式也可以写为:

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

因为  $U$ 、 $p$ 、 $V$  都是状态函数, $U + pV$  显然也是状态函数,将其定义为焓,用

符号  $H$  表示, 即:

$$H = U + pV \quad (2-4)$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2-5)$$

式中,  $\Delta H$  称为焓变。恒压条件下化学反应的热效应就等于系统的焓变。吸热反应,  $\Delta H > 0$ ; 放热反应,  $\Delta H < 0$ 。

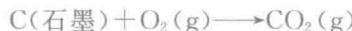
若反应在恒容条件下进行, 即  $\Delta V = 0$ , 则有:

$$Q_V = \Delta U \quad (2-6)$$

$Q_V$  为恒容反应的热效应。可知, 在恒容条件下, 化学反应的热效应等于系统热力学能的变化。

从焓的定义式可知, 由于热力学能  $U$  的绝对值无法测定, 因此焓的绝对值也是无法测定的, 但是这并不重要, 因为我们关心的是化学反应前后的变化值  $\Delta H$ , 所以只需要确定焓的相对值即可, 这就是热力学中规定的物质的相对焓值。

根据规定, 在某温度、100 kPa 的标准压力下, 由最稳定单质生成 1 mol 化合物的恒压热效应, 叫做该温度下该化合物的标准摩尔生成焓, 简称标准生成焓, 用符号  $\Delta_f H_m^\ominus$  表示。显然, 处于标准状态下的各元素最稳定单质的标准摩尔生成焓为零。例如反应:



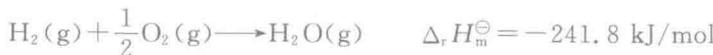
是  $\text{CO}_2(\text{g})$  的生成反应, 故该反应的标准摩尔焓变 ( $\Delta_f H_m^\ominus = -393.51 \text{ kJ/mol}$ ) 就是  $\text{CO}_2(\text{g})$  的标准摩尔生成焓, 即  $\Delta_f H_m^\ominus = -393.51 \text{ kJ/mol}$ 。

常见化合物在 298.15 K 时的标准摩尔生成焓数据列于书后附录二中。需要指出的是, 由于反应物与生成物的焓都随温度的升高而增大, 故反应的焓变随温度的变化较小, 在温度变化不大的情况下, 通常将反应的焓变看做不随温度变化的值, 即

$$\Delta_f H_m^\ominus(T) \approx \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

#### 4. 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。例如在 298 K 及标准状态下:



由于反应热与反应的方向、反应条件、物质状态、物质的量有关, 因此书写热化学方程式时, 必须注意以下几点:

- (1) 应注明反应的温度和压力。如果是 298.15 K 和 100 kPa, 可略去不写。
- (2) 必须标出物质的聚集状态。通常以 g、l、s 分别表示气、液、固态。同一

物质状态不同,其反应热也不同。例如上述反应中,如果生成的是液态水,则其  $\Delta_r H_m^\ominus = -285.83 \text{ kJ/mol}$ 。

(3) 同一反应,书写方式不同,反应热也不同,上例如果写成:



$$\Delta_r H_m^\ominus = -483.6 \text{ kJ/mol}$$

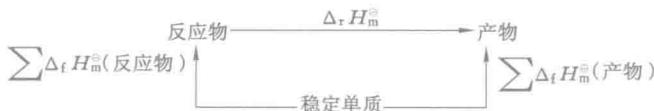
(4) 正逆反应的绝对值相等,符号相反。例如:



## 二、化学反应热效应的求算

### 1. 用标准摩尔生成焓求算

根据生成焓的定义,稳定单质和反应物及产物之间有如下关系:



根据此关系及由状态函数变化的特点,可得到:

$$\sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{产物}) = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物}) + \Delta_r H_m^\ominus$$

故有

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{产物}) - \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物}) \quad (2-7)$$

该式表明,对于任一化学反应的标准摩尔焓变,等于产物的标准摩尔生成焓乘以相应系数之和减去反应物标准摩尔生成焓乘以相应系数之和。

**【例 2-1】** 已知  $\Delta_f H_m^\ominus (\text{NaOH}, \text{s}) = -426.73 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus (\text{Na}_2\text{O}_2, \text{s}) = -513.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ/mol}$ , 求反应  $2\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 4\text{NaOH}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

解 由式(2-7)

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= [4\Delta_f H_m^\ominus (\text{NaOH}, \text{s}) + \Delta_f H_m^\ominus (\text{O}_2, \text{g})] - [2\Delta_f H_m^\ominus (\text{Na}_2\text{O}_2, \text{s}) + \\ &\quad 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \\ &= [4 \times (-426.73) + 0] - [2 \times (-513.2) + 2 \times (-285.83)] \\ &= -108.86 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

### 2. 利用盖斯定律求算

1840 年盖斯 (Hess G. H.) 根据一系列的实验事实提出了如下定律:不管化学过程是一步完成还是分数步完成,这个过程的热效应是相同的。如图 2-1 所示,体系从状态 A 变化到状态 B,不管其途径如何,其焓变的值是一定的。可以看出,盖斯定律实际上是“内能和焓是状态函数”这一结论的体现。利用这一定律,可以由已知的热效应来计算不能测量的反应热效应。

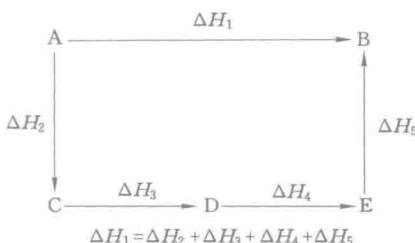
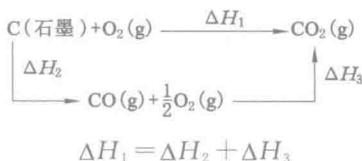


图 2-1 化学反应的不同变化途径

例如,由石墨与氧气反应生成 CO 气体的热效应无法测量,但由石墨与氧气反应生成  $\text{CO}_2$  以及由 CO 和  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{CO}_2$  的热效应都可以测量,故可以设计一个如下所示的循环,利用盖斯定律就可以求出石墨和氧气反应生成 CO 的热效应  $\Delta H_2$ :



故有

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$$

## 第二节 化学反应进行的方向

### 一、自发过程与方向性

所谓自发过程是指不需要借助外力就能自动发生变化的过程。大量实验事实表明,一切自发过程都有一定的方向性,例如,高处的水会自动地流向低处;当两个温度不同的物体接触时,高温物体上的热量必定自发地流向低温物体,直至两物体的温度相等为止;锌片放入硫酸溶液必定会发生置换反应。自发过程具有单方向性的特点,它们的逆过程都不能自动发生。例如,热不可能自动从低温物体流向高温物体。

对某个反应,在没有前提条件下,是不可能判定其反应方向的。也就是说,反应进行的方向与条件有关。例如在室温下,下面化学反应自左向右进行,或者说该反应正向进行。



如果改变条件,例如,将反应温度升高至 800 K,其反应方向就会逆向进行。