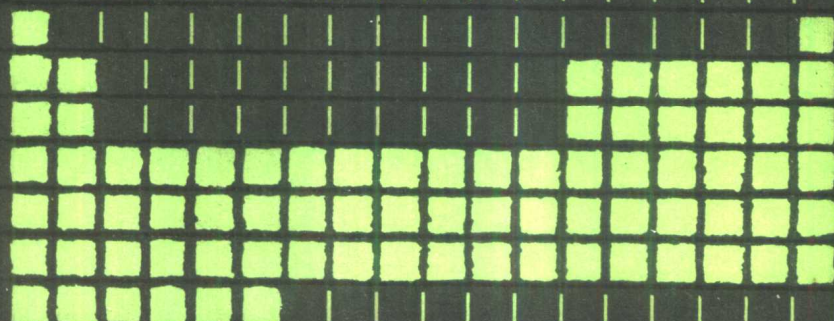


普通化学

周 定 主 编



哈尔滨工业大学出版社

34

普

773

802690

34
773

普 通 化 学

周 定 主编

81

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书结合多年来教学实践中的体会,考虑到化学学科本身的发展趋势,技术学科的进展与学科间的相互渗透以及工科院校化学教学的特点,在现有中学数、理、化的基础上,加强了化学反应的宏观规律与近代物质微观结构基础知识两部分内容,并引入了化学热力学、化学动力学、物质结构的初步观点。

全书包括反应热与焓变、化学反应进行的方向与限度、化学反应速度、氧化还原与电化学、原子结构、分子结构与晶体结构、表面化学、金属通论和高分子化合物等九章内容。可作为以机、电、仪专业类型为主的高等工科院校学生的普通化学教材。

普 通 化 学

周 定 主编

*

哈尔滨工业大学出版社出版

黑龙江省新华书店发行

哈尔滨工业大学印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 17.25 插页2 字数 393,000

1985年8月第1版 1985年8月第1次印刷

印数 1—10,000

书号 13341.11 定价 2.80 元

前 言

普通化学是工科院校教学计划中的一门基础课。通过这门课程的学习，使学生在中学的基础上，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，为今后学习后续课程、新理论、新技术打下比较广阔而又牢固的化学基础。在正确选择、使用、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知识分析解决工程实际问题，以适应四个现代化的需要。

总结三十多年来教学实践经验与教训，我们认为普通化学课程的设置与内容选择，一是要看需要，那就是培养目标的需要，同时要考虑技术科学与化学学科本身发展趋势的需要；二是要根据可能，即教学计划中总的教学时数安排的可能。在有限的教学时数内，应尽量避免与中学内容不必要的重复。

从工科院校教学实际出发，结合对各类专业的调查和了解，考虑到各学科的相互渗透，边缘学科的层出不穷，我们认为工科院校的学生对于在给定条件下，某些物质能否发生反应，反应进行的方向与限度，应具有初步判断的能力；对于化学反应速度，根据需要有加以控制的考虑依据；对于物质的微观结构有一个近代的正确的概念，以此了解其结构与性能的关系。此外，不少专业遇到的物理化学过程是在金属与金属、金属与非金属、非金属与非金属的界面或是金属、非金属的表面进行的，所以它们表面的性质、结构、反应特性具有特殊意义；而金属与非金属材料方面的基础化学知识也是不可缺少的。总之，本书加强了两条主线，一是反应的基本规律，涉及到热力学与动力学的初步观点；二是近代的物质结构基础知识，在介绍微观粒子具有波、粒二象性的基础上，注意深入浅出地引入波函数的概念，进而讨论了分子轨道、金属能带理论等内容。

本书共分九章。第一章反应热与焓变、第二章反应进行的方向与限度、第三章化学反应速度，都是讨论反应的基本规律；第五章原子结构、第六章分子结构与晶体结构，都是讨论近代物质结构的基础知识；第四章氧化还原反应与电化学、第七章表面化学、第八章金属通论、第九章高分子化合物，既是工科院校必要的具体内容又是两条主线基本观点的具体运用。第七章至第九章内容可以结合不同专业类型选教选学。

在有些章节后面附有阅读材料，其内容有的是结合专业的，有的是科学家的介绍，有的是反映科学上的新成就等，目的是考虑到有利于扩大与丰富学生知识面的需要。针对一年级学生的特点，每一章都有小结、复习思考题、习题，以利于学生们自学以及对课程内容的消化，思维能力的培养与提高。

参加本书编写的有周定（前言、第一、二、四章）、陈庆琰（第三、七章）、徐崇泉（第五、六章）、孙寿家（第八、九章），本书由周定主编，肖涤凡审阅。

由于编者水平有限，书中不妥之处在所难免，希望读者提出批评指正意见。

编 者

一九八五年四月

3/10 26/10 6

目 录

第一章 反应热与焓变	(1)
第一节 热力学第一定律.....	(2)
第二节 恒压反应热与恒容反应热.....	(6)
第三节 反应热的测定与计算.....	(8)
本章小结.....	(13)
复习思考题.....	(14)
习 题.....	(14)
第二章 反应进行的方向与限度	(16)
第一节 反应自发进行的方向.....	(16)
第二节 自由焓变 ΔG 与反应进行的方向.....	(20)
第三节 化学平衡——反应进行的限度.....	(28)
本章小结.....	(40)
复习思考题.....	(41)
习题.....	(42)
第三章 化学反应速度	(45)
第一节 化学反应速度的表示法.....	(46)
第二节 化学反应的活化能.....	(47)
第三节 影响化学反应速度的因素.....	(50)
第四节 影响多相反应速度的因素.....	(59)
本章小结.....	(60)
复习思考题.....	(61)
习题.....	(62)
阅读材料.....	(63)
第四章 氧化还原反应与电化学	(69)
第一节 原电池与电极电位.....	(69)
第二节 电解的基本原理及其应用.....	(90)
第三节 金属的电化学腐蚀及其防止.....	(99)
本章小结.....	(110)
复习思考题.....	(110)
习题.....	(112)
阅读材料.....	(114)
第五章 原子结构与周期系	(116)
第一节 氢原子的结构.....	(116)
第二节 多电子原子的结构和周期表.....	(129)

第三节 元素性质的周期性.....	(136)
本章小结.....	(141)
复习思考题.....	(141)
习题.....	(142)
阅读材料.....	(143)
第六章 分子结构与晶体结构	(146)
第一节 化学键.....	(146)
第二节 分子间力.....	(164)
第三节 晶体的内部结构.....	(166)
本章小结.....	(169)
复习思考题.....	(170)
习题.....	(171)
阅读材料.....	(172)
第七章 表面化学	(176)
第一节 表面自由焓与表面张力.....	(176)
第二节 吸附作用.....	(181)
第三节 表面活性剂.....	(185)
第四节 溶胶的稳定性和聚沉.....	(194)
本章小结.....	(197)
复习思考题.....	(199)
习题.....	(199)
阅读材料.....	(200)
第八章 金属通论	(202)
第一节 金属在周期表中的位置和分类.....	(202)
第二节 金属的性质.....	(203)
第三节 金属的晶体结构.....	(211)
第四节 过渡元素.....	(217)
第五节 稀土元素.....	(224)
本章小结.....	(227)
复习思考题.....	(228)
习题.....	(228)
第九章 高分子材料	(230)
第一节 高分子化合物的基础知识.....	(230)
第二节 重要的高分子材料.....	(240)
本章小结.....	(254)
复习思考题.....	(254)
习题.....	(255)
主要参考书.....	(255)

附表 1.	一些基本物理常数.....	(257)
附表 2.	单位换算.....	(257)
附表 3.	一些物质的标准生成焓、标准生成自由焓和标准熵的数据.....	(258)
附表 4.	一些常见弱电解质在水溶液中的电离常数.....	(261)
附表 5.	一些常见物质的溶度积.....	(262)
附表 6.	一些水合离子的标准生成焓、标准生成自由焓和标准熵的数据	(263)
附表 7.	标准电极电位.....	(264)
附表 8.	国际原子量表.....	(266)

第一章 反应热与焓变

化学反应是反应物分子中旧键的削弱或断裂，产物分子中新键形成的过程，旧键削弱或断裂需要能量，新键形成要释放能量，因而，化学反应过程中，不仅发生物质的质变，而且总是伴随有能量的吸收或放出。

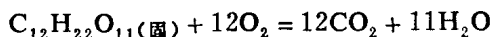
例1. 化学反应过程中可以放热或吸热，这是常见的化学能与热能的转化。化学反应所释放的热量是日常生活和工农业生产所需能量的主要来源之一。

农村能源之一——甲烷的燃烧可释放大量的热



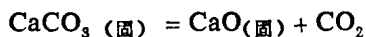
$$\Delta H^\circ_{298} = -890.45 \text{ 千焦 (或用 kJ 表示)}$$

糖氧化可放出人体所需要的大量热



$$\Delta H^\circ_{298} = -1965 \text{ 千焦}$$

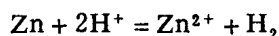
煅烧石灰石需要给予热能



$$\Delta H^\circ_{298} = +177.8 \text{ 千焦}$$

例2. 化学反应过程中的化学能可以转变成电能。

将一块锌片和一块铜片浸入稀 H_2SO_4 中，再和一个电流计联上如图 1—1，即可见到有电流产生，这是一个伏打电池，电池中进行的反应是



反应开始时反应物的 ($\text{Zn} + 2\text{H}^+$) 能量与反应最终时产物 ($\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$) 的能量是不同的，借助电池的装置，化学能有可能转变成电能。

例3. 化学能与机械能也可以转换，炸药爆炸时，极短时间内体积急剧增加，化学能变成体积能，可用来开山和实现爆炸成型新工艺等。如将汞与硫黄放在研钵中研磨，即有硫化汞形成，这是机械能变成了化学能。

例4. 光能与化学能的相互转化，植物利用光合作用吸取营养，从 CO_2 与 H_2O 合成葡萄糖。



从上面有限的事例可以看出，化学能与热能、光能、电能、机械能等各种形式的能

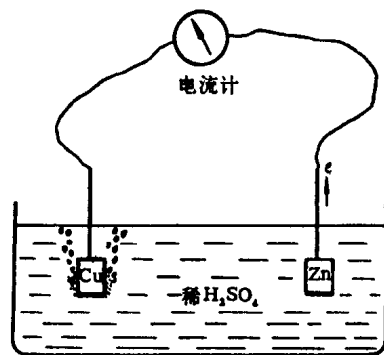


图 1—1 伏打电池

可以相互转化。而它们不论在理论上,实际生产中,都有重大的意义。本章主要讨论化学能与热能之间的关系,而专门研究化学能与热能转化规律及其应用的化学分支,叫做热化学,它在利用、了解与掌握反应基本规律部分的学习中也是不可缺少的内容。

本章重点是了解反应热的来源,明确焓变 ΔH 的概念,初步掌握计算焓变的依据——盖斯定律。同时,对热力学第一定律作进一步的复习,以理解与此定律有关的重要概念,状态函数与过程函数、功与热等,以利后续章节的学习。

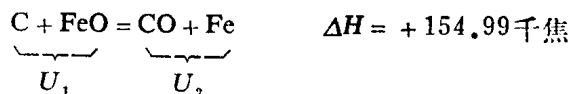
前面已经知道化学能与热能之间可以转换,那么它们之间的转化遵循什么规律呢?显然,能量是不能自生自灭的,即在转换过程中总能量是固定的,这就是自然科学中最重要的定律之一——热力学第一定律。

第一节 热力学第一定律

热力学第一定律,在中学物理中已学过,它在化学中也很重要,有必要对它涉及的一些基本概念作进一步回忆、讨论、达到温故而知新的目的。

热力学第一定律,实际上就是能量守恒及转化定律,这一定律是根据无数事实和实验总结出来的,它不是根据什么原理推导来的。从定律的建立,迄今为止一百多年来,还没有发现自然界的任何变化违反了这一定律。因而,实践证明了它是正确的,它既能适用于物理过程,也能适用于化学反应。

如炼钢炉中的氧化还原反应



设反应前体系内能为 U_1 , 反应后体系内能为 U_2 , 如在 1530°C , 体系从始态(开始状态)变化到终态(最终状态)时,过程从环境吸收热量 q 为 154.99 千焦,体积从 V_1 变到 V_2 , 这时体系对外做了膨胀功又称体积功,以 $W_{\text{体}}$ 表示,而 $W_{\text{体}} = P^\circ_{\text{外}}(V_2 - V_1) = P^\circ_{\text{外}} \cdot \Delta V = 15.05$ 千焦。体系从环境吸收的热量 q 与对环境所作的功不相等,根据能量守恒定律,这种能量的差异必然反映在内能 U 的变化上。

即

$$U_1 + (q - W) = U_2$$

$$U_2 - U_1 = q - W$$

$$\Delta U = q - W$$

(1-1)

这就是中学物理中已学过的热力学第一定律的数学表达式。

下面对此表达式作深入一步的讨论与理解。

一、体系与环境

式中 ΔU 是体系内能的增量, U 是某一物质或是某一体系的內能,所谓体系,就是我们主要的研究对象,它可以是一种物质如一块金属,也可以是多种物质,如密闭容器中 N_2 、 H_2 、 NH_3 的混合气体,这取决于我们研究的范围。而相对于体系而言,与它有关的周围的其它东西称之为环境。例如,在烧杯中有稀硫酸溶

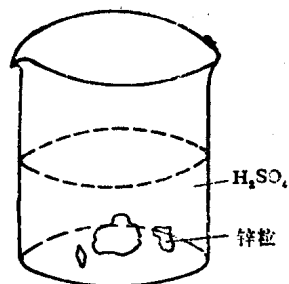


图 1-2

液，我们把少许锌粒加入其中，观察它们的反应，则加有锌粒的硫酸溶液是研究的对象，即为体系，而溶液以外的一切其它东西（如烧杯、溶液上方的空气等）就是环境，这只是为了讨论问题方便而划分的，见图1—2。体系与环境之间，往往有能量与物质的交换，按交换的不同情况，体系可以分为三类。

1. 敞开体系：体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换，上述 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系即为敞开体系。

2. 封闭体系：体系与环境只交换能量而没有物质交换，如把上述体系 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 放在密闭容器内就是封闭体系。

3. 孤立体系：体系与环境既无物质交换又无能量交换。严格说孤立体系不存在，它只能近似地体现，如上述 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 放在绝热很好的密闭容器中，则可近似地当作孤立体系。

二、内能与状态函数

内能：内能是体系内部所具有的总能量，是体系内部各种质点如：分子、原子、电子、原子核等，它们各种运动形式能量的总和。简言之，是体系内部所有质点动能和位能的总和。应当指出，内能 U 不包括体系在力场中作整体运动时的动能与位能。

状态函数：内能是状态的函数，简称状态函数。热力学研究的状态是平衡态，体系处于任何平衡态（以后简称状态）时，它的各种性质一定（如质量、温度、压力、体积、浓度……），所以体系的状态是由它一系列性质确定的。状态就是体系性质的综合表现，例如气体处于标准状态时，即温度 T 为 273K 压力 P 为 1 个大气压，气体的摩尔体积为 22.4 升，当其中任一性质改变时，该气体就由标准状态变成另一状态。反之气体状态改变，则它的性质也就随之而发生变化。可见，体系的状态与其性质息息相关，它们间有一定的依从关系，即函数关系。就是说，体系的每一种性质都可看成是它状态的函数，简称状态函数。内能是体系的性质，所以它也是体系的状态函数，内能与状态的函数关系可表示如下

$$U = f(\text{状态})$$

因此，内能 U 与 T 、 P 、 V 等一样都是状态函数，它们都具有以下特点：

1. 一定条件下，体系的状态一经固定，内能与其它状态函数一样是一个定值。

2. 状态函数的变化只与体系的始态、终态有关，而与变化途径无关。

例如有一种含 16 克氧和 2.016 克氢的混合气体，在温度为 25°C ，压力是 1 个大气压时，它的密度、折光率、导热率等性质一定，也就是它的状态一定，其内能肯定也是一定的。如将此混合物加热到高温，使氢氧化合成水，然后再冷却到 10°C ，用电解法将水分解成氢与氧，再将此混合气体加热到 25°C ，压力调到 1 个大气压，这个混合物经过了如此

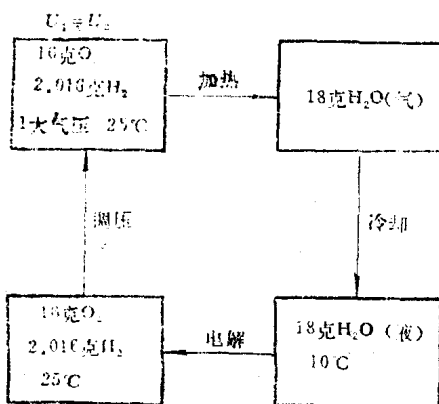
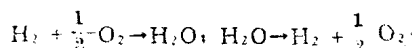


图 1—3



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。体系的内能 U_2 肯定与原来的 U_1 相等，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

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

这里，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 ($T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}}$)，就叫作恒温过程。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。而体系在变化过程中与环境没有热交换，则为绝热过程。

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。

最后有必要指出，内能是状态函数，但它的绝对值还无法测定，因为人们对物质运动形式的认识尚不清楚，还有待逐步深入，好在实际中知道了内能的变化值，而不知道内能的绝对值，对解决问题并无妨碍。

三、功与热

式中的 W 表示功， q 为热，它们都是体系和环境间能量的传递形式，它们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，热就是由于变化过程中，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。

力学中早已学过，功 = 力 × 位移，化学上把功的概念推广了，认为除热之外，以一切其它形式交换的能量都称为功，以 W 表示。环境对体系做功则体系作负功， W 取“-”号，体系对环境做功，为正功， W 取“+”号。功的种类很多，但总起来可分成两大类：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。

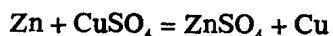
$$W_{\text{体}} = \text{膨胀功} = P_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

式中： $P_{\text{外}}$ ——体系膨胀时反抗的外压；

ΔV ——体系膨胀前后体积的变化， $\Delta V = V_{\text{终}} - V_{\text{始}}$

如反应前后有气体体积变化就会做膨胀功。

热力学中把除膨胀功以外的功称作有用功，以 $W_{\text{有}}$ 表示，如电功、表面功等，化学反应时若作有用功，则需要经过特殊安排，如反应



在烧杯中进行反应只是放热不能作有用功，若组成原电池，则可作电功，电功 = EQ 即体系克服了 E 伏特的电势，传递了 Q 库仑的电荷。（符合功 = 力 × 位移的公式）。而表面功 = $\sigma \Delta A$ (σ ——比表面能， ΔA ——表面积的增量)。

因而，式 (1—1) 中的 W ，应当包含膨胀功与有用功两项

即 $W = W_{\text{体}} + W_{\text{有}}$

所以

$$\Delta U = q - W_{\text{体}} - W_{\text{有}}$$

综上所述，功与热，是体系从一个状态转变成另一个状态的过程中，体系与环境之间能量传递的形式，没有过程就没有功和热，因而它们的数值大小与体系变化过程密切相关，还与过程变化的快慢有关，当过程进行快时， W 就小，进行慢时， W 就大，当过程进行无限缓慢时， W 可趋于最大值，因而， W 与 q 都不是状态函数而是过程的函数。

设有 1 摩尔理想气体贮于气缸内，下有恒温器，使过程在恒温条件下进行，并设活塞无重量，它与气缸无摩擦。活塞上放 4 个砝码表示 4 个大气压，砝码用以调节外压，现在使气体通过两种途径在恒温下膨胀，自 P_1 、 V_1 到 P_2 、 V_2 ， $P_1 = 4$ 大气压， $P_2 = 1$ 大气压，试讨论体系所作膨胀功是否一样？以图 1—4 示意。



图 1—4

甲、使外压 P 一次降到 1 个大气压，体系一次膨胀到最终体积，如图甲所示。

这时体系所作膨胀功 $W_{\text{体(甲)}} = P_{\text{外}} \cdot \Delta V = 1\Delta V = \Delta V$

乙、通过三次膨胀，使外压 P 降到 1 个大气压，这时体系所作膨胀功为

$$W_1 = 3\Delta V_1 \quad W_2 = 2\Delta V_2 \quad W_3 = 1\Delta V_3$$

$$W_{\text{体(乙)}} = W_1 + W_2 + W_3 = 3\Delta V_1 + 2\Delta V_2 + 1\Delta V_3$$

$$= 2\Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta V_3$$

因为 $\Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta V_3 = W_{\text{体(甲)}}$

所以 $W_{\text{体(乙)}} = 2\Delta V_1 + \Delta V_2 + W_{\text{体(甲)}}$

$$W_{\text{体(乙)}} > W_{\text{体(甲)}}$$

由此可见，体系的始态与终态固定，一次膨胀所作的膨胀功要小于三次膨胀的膨胀功，显然，功与变化途径有关。如果使膨胀过程分成无数次，每次使外压减少无限小，过程以无限缓慢的速度进行，则所作的功可以趋于最大。这样进行的过程称之为可逆过程，这时提供做功的本领达到最大限度，非平衡过程或一切自动进行的过程都是不可逆过程。

从上面讨论的内容，了解到化学能与热能的转换要服从热力学第一定律，而热与功一样是与过程有关的物理量，因而在进行反应热的计算时，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。实际证明，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可以是不一样的，但工程实际中，反应体系往往是敞开体系，都是在恒压（1个大气压）条件下进行的，所以下面重点讨论恒压反应热。

第二节 恒压反应热与恒容反应热

一、恒容反应热 q_v

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

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

只做体积功时

$$W_{\text{有}} = 0 \quad W_{\text{体}} = P\Delta V$$

而恒容时

$$\Delta V = 0 \quad P\Delta V = 0$$

因而

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

上式说明，恒容反应热在数值上就等于体系内能的变化，如 $q_v = 15$ 千焦，则体系所吸收的 15 千焦热量、全部转变成体系的内能。如 $q_v = -15$ 千焦，则是体系内能减少了 15 千焦，全部以热的形式释放。

那么，恒压反应热与内能又有什么关系呢？

二、恒压反应热 —— 焓变 ΔH

根据热力学第一定律

$$\Delta U = q - W_{\text{有}} - W_{\text{体}}$$

恒压情况下只做体积功时， $W_{\text{有}} = 0$ ， $W_{\text{体}} = P\Delta V$ ， $q = q_p$

所以

$$\Delta U = q_p - P\Delta V$$

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

$$q_p = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$= (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

为了方便起见，令 $U + PV = H$ ， H 称为焓，代入上式

则

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-3)$$

ΔH 即为焓变。

什么是焓？知道它有什么用处？

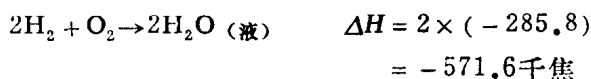
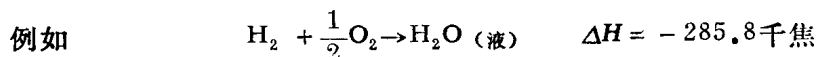
因为 $\Delta H = q_p$ ，焓变在数值上等于恒压反应热，而一般化学反应，大都是在 1 个大气压下，在敞口容器中进行的，而且许多反应伴随有明显的体积变化，所以，我们遇到的反应，大部分是在恒压下进行，因而了解焓变 ΔH 比恒容时的内能变化 ΔU 更有实用价值。以后，通过焓变值 ΔH ，就知道恒压反应热的大小。

在应用焓变 ΔH 时，要注意它的一些特点：

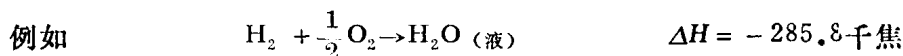
1. 因为式 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ 中， U 、 P 、 V 都是状态函数，所以焓也是状态函数，其增量 ΔH 就必然只与体系的始态和终态有关，而与过程无关。

2. $\Delta H > 0$ 反应吸热， $\Delta H < 0$ 反应放热。 H 与 U 一样，其绝对值无法测求，但可以测求 ΔH 值。

3. 焓变 ΔH 的大小与反应物生成物的量有关



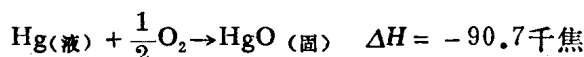
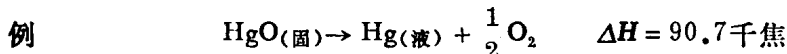
4. 焓变 ΔH 与物质聚集状态 (气相、固相、液相) 有关



氢和氧生成气态 H_2O 或是液态 H_2O ，反应的焓变就有差异，其差值为 -44.0 千焦，它就是 1 摩尔水变成 1 摩尔水气的汽化热。

5. 焓变 ΔH 与温度、压力的关系：温度对焓的影响较大，而 $\Delta H = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反应物}}$ ，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 ΔH 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 ΔH 的影响可以忽略。压力对 ΔH 也有影响，由于我们以后用到的 ΔH 数据都是指 1 个大气压条件下，即处于标准状态的 ΔH ，用 $\Delta H_{1\text{大气压}}$ 表示、可简写成 ΔH° ，这样、压力的影响就可以暂不考虑了。

6. 正反应与逆反应的 ΔH 值大小相等，符号相反。



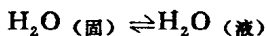
从上面讨论看出，由于热与过程有关，所以恒容反应热与恒压反应热的数值可以是不同的。 $q_v = \Delta U$ ， $q_p = \Delta H$ ，但它们都表示反应热，那二者之间必然也有内在联系，那么 q_v 与 q_p ，也就是 ΔU 与 ΔH 之间有什么关系呢？

三、 ΔH 与 ΔU 的关系—— q_v 与 q_p 的关系

$$q_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta H \quad q_v = \Delta U$$

从上述关系式看出， ΔH 与 ΔU 之间就差在 $P\Delta V$ 这一项。

如果对只涉及液体或固体的反应，因体积变化极小 $\Delta V \approx 0$ ，所以 $P\Delta V$ 一项可以忽略不计。例如冰在 0°C 与 1 大气压下的熔化



$P\Delta V$ 的数值相当于 ΔH 值的 0.003% ，显然，对这样的反应，可以认为它的

$$\Delta H = q_p = q_v = \Delta U$$

如果对涉及到气体的反应，则 $P\Delta V$ 可能就较大，应用理想气体方程式

$$PV = nRT$$

则

$$P\Delta V = PV_{\text{气体产物}} - PV_{\text{气体反应物}} \\ = n_{\text{气体产物}}RT - n_{\text{气体反应物}}RT$$

$$\Delta n_{\text{气}} RT \quad \Delta n_{\text{气}} = n_{\text{气体产物}} - n_{\text{气体反应物}}$$

如 $P\Delta V$ 的单位用千焦。则 R 取 0.0083 千焦·开⁻¹摩⁻¹

$$\begin{aligned} P\Delta V &= 0.0083 \Delta n_{\text{气}} \times 298 \\ &= 2.5 \Delta n_{\text{气}} \end{aligned}$$

$$5^\circ\text{C} \text{ 时则} \quad \Delta H = q_p = q_v + 2.5 \Delta n_{\text{气}} = \Delta U + 2.5 \Delta n_{\text{气}} \quad (1-4)$$

化学实验室中常通过量热计测定 q_v ，也就是体系的 ΔU 。再通过式 (1-4) 中 ΔH 与 q_v 或 ΔU 的关系来计算 ΔH ，所以式 (1-4) 还是很有用的方程式。

例 由弹式量热计测得，火箭燃料联氨 N_2H_4 燃烧时，反应的 $q_v = -662$ 千焦，求此反应的 ΔH 。

联氨燃烧反应为 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{气}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{液})$

解：气体生成物 N_2 为 1 摩尔，气体反应物共为 2 摩尔

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad \Delta n_{\text{气}} &= n_{\text{气体生成物}} - n_{\text{气体反应物}} \\ &= 1 - 2 = -1 \end{aligned}$$

$$\Delta H = \Delta U + 2.5(-1) = -662 - 2.5 = -664.5 \text{ 千焦}$$

由此可见， $P\Delta V$ 项对 ΔH 的贡献相当小，一般低于 0.5%，这种情况相当普遍，而 $P\Delta V$ 项对 ΔH 有很大的贡献的例子比较少。因而，对数值要求不是太精确时，可以认为

$$\Delta H \approx \Delta U$$

第三节 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 都是状态函数 U 与 H 的增量，所以， q_p 与 q_v 的数值在此情况下，都只和体系的始态和终态有关而与途径无关，这对它们的测求与计算都带来不少方便。

一、焓变值的测求

实验中测出的是 q_v 即 ΔU ，而 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ ，所以不难从 q_v 得到 ΔH 值。

测量反应热的仪器叫量热计，其形状可以是多种多样的，但测定的原理都是一样的。

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，即当 1 克物质升高 1°C 时所需要的热量）可以计算出反应的 q_v 。例如设环境是水，其质量为 m 克，它的比热为 C ，当某化学反应在量热计中进行后，使水的温度由 t_1 升到 t_2 ，则其反应热 q_v （因反应在恒容条件下进行）的数值，刚好等于水所获得的热量，但符号相反

$$Q = mc(t_2 - t_1) \quad (1-5)$$

$$q_v = \Delta U = -Q \quad \text{而} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

测定方法：介绍一种简单的量热计，它是由绝热性能良好的聚苯乙烯泡沫塑料制作的“茶杯”，加上盖板，板上插有温度计，还可以装一搅拌器，见图 (1-5)，塑料杯中装水或水溶液。例如，在杯中放入水，到温度恒定后，记下量热计的温度，然后将定量

的浓 H_2SO_4 放入水中，搅拌之，温度恒定后，记录量热计的温度并计算其改变值，利用

$$Q = m \cdot c(t_2 - t_1)$$

$$q_v = -Q$$

即可求出反应热。如涉及到气体或是高温反应，则需用较复杂的弹式量热计，这里不再介绍（有兴趣的同学可参阅物理化学教本）。

焓变值也可以通过计算求得。大量事实表明，焓变 ΔH 与过程无关，只决定于反应体系的始态和终态。因而，热力学第一定律就是计算反应热的依据。而盖斯定律可以说是热力学第一定律在化学中应用的实例。

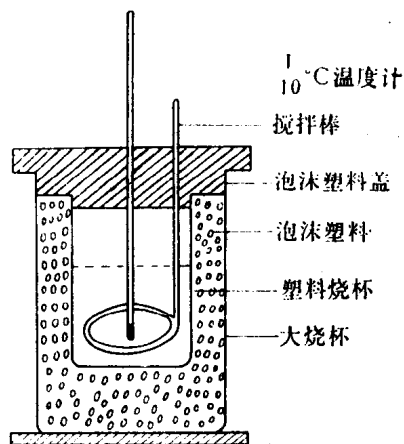


图 1-5 简易量热计示意图

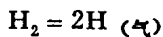
二、盖斯定律——焓变值的计算依据

(一) 盖斯定律

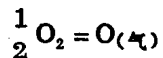
早在 1840 年，俄国科学家盖斯，分析了大量反应热的测量结果，总结出一条经验规律：“若是一个反应可以分为几步进行，则一切局部反应的反应热之总和与这个反应一步进行时的反应热相同”。这就是有名的盖斯定律。

例如，已知 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{液}) \quad \Delta H^\circ = -285.8 \text{ 千焦}$

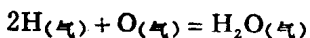
而这一反应也可以分四步完成



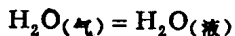
$$\Delta H_1^\circ = +431.37 \text{ 千焦}$$



$$\Delta H_2^\circ = +244.11 \text{ 千焦}$$



$$\Delta H_3^\circ = -917.09 \text{ 千焦}$$



$$\Delta H_4^\circ = -41.10 \text{ 千焦}$$

根据盖斯定律

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ = \Delta H^\circ$$

$$\Delta H^\circ = -282.71 \text{ 千焦}$$

与一步进行的反应 $\Delta H^\circ = -285.8 \text{ 千焦}$ 基本相等。

这也体现了 ΔH 是状态函数焓 H 增量的特点，即反应的焓变 ΔH 只取决于体系的始态和终态而与过程无关。盖斯定律发表时，第一定律尚未公布，它实际上是第一定律的实验基础，而后第一定律的建立又为它提供了理论依据。因而，盖斯定律

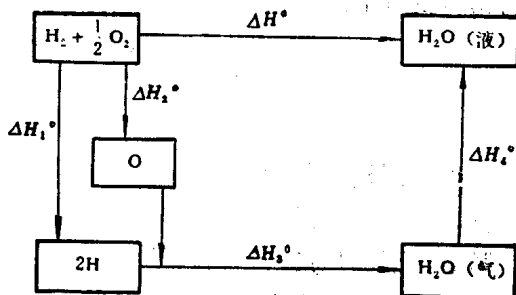


图 1-6 ΔH 决定于体系的始态和终态与途径无关示意图

开创之功不可磨灭。

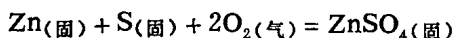
下面讨论一些盖斯定律的应用例子。

(二) 盖斯定律的应用

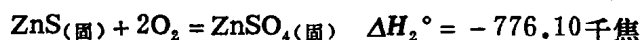
1. 间接求化合物的生成热 (或生成焓)

所谓化合物的生成热, 就是由最稳定单质生成 1 摩尔某化合物时的焓变, 用 ΔH_f 表示。如反应在 1 个大气压进行, 则为标准生成热, 用 ΔH_f° 表示, 如反应在 1 个大气压 25°C 进行, 则用 $\Delta H_f^\circ_{298}$ 表示。而最稳定单质的生成热 $\Delta H_f^\circ_{298}$ 被人为地定为零。

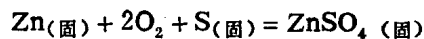
化合物生成热是热化学中很重要的数据, 在各种物理化学或化学手册中可以查到, 本书附录表列出了一些常见化合物的 $\Delta H_f^\circ_{298}$ 。它们不仅是说明物质性质的主要数据之一, 如 $\Delta H_f^\circ_{298}$ 愈负, 说明该化合物愈稳定, 同时, $\Delta H_f^\circ_{298}$ 又是计算一些复杂反应的 ΔH° 时不可缺少的基本数据。大多数化合物的 $\Delta H_f^\circ_{298}$ 可以从实验测得, 但有的常常不易直接测定, 因为, 各单质化合时, 不一定就能得到所要的化合物。现以 ZnSO_4 为例加以说明。如直接从单质合成, 则反应如下



这个反应不能直接发生, 即无法直接求出 $\Delta H_f^\circ \text{ZnSO}_4$ 但是可以通过下面两个反应间接合成 ZnSO_4



两式相加得

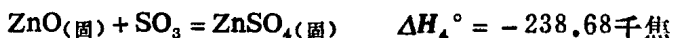
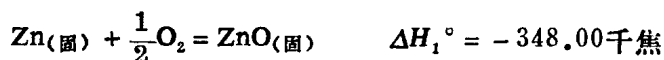


根据盖斯定律

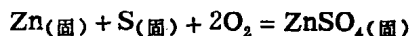
$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = -981.88 \text{ 千焦}$$

这样就得到了 ZnSO_4 的生成热为 -981.88 千焦。

通过以下四步也可求得 ZnSO_4 的 ΔH_f°



四式相加也得下式



同理

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ \\ &= -981.88 \text{ 千焦} \end{aligned}$$

如需要间接求某一化合物的生成热, 则可以把由单质生成该化合物的反应设计成分步进行, 而每一步反应的 ΔH° 是已知的, 至于这些反应实际是否能按设计途径进行, 则无关紧要, 因 ΔH° 只与体系的始态和终态有关。至于选择哪种途径合适, 这取决于我们有哪些数据, 如有合适的的数据, 当然选择最短的反应途径为好, 否则有可能要绕大圈子才能求得相应化合物的 ΔH_f° 。