

《工科化学》编写组 编

工 科  

---

化 学

西南交通大学出版社

# 工 科 化 学

西南交通大学《工科化学》编写组编

西南交通大学出版社

## 内 容 简 介

本书为少学时的工科非化工类专业的化学教材，内容包括化学反应中的能量变化，化学反应的自发性、化学反应速率、溶液及多相离子平衡、电化学、元素及化合物、配位化合物、高分子化合物、化学与环境保护等。适用于60~70学时的工科本科生及专科生教学使用。

### 工 科 化 学

#### GONGKE HUAXUE

西南交通大学《工科化学》编写组 编

\*

西南交通大学出版社出版发行

(四川 峨眉山市)

西南交通大学出版社印刷厂印刷

\*

开本：787×1092 1/16 印张：12.5

字数：313千字 印数：1~10000册

1989年9月第1版 1989年9月第1次印刷

ISBN 7-81022-106-X/O 018

定价：2.50元

# 前 言

本书是依据 1985 年 11 月普通化学课程指导小组拟定的《基本要求》，结合非化工类专业学时少的特点和我们多年的教学实践编写而成。

全书以化学热力学和物质结构基础理论为主线，并与叙述性化学相呼应。在内容上作了精选，在安排上注意与中学的衔接，强调理论的物理意义和应用，避免过多的数学推导。在叙述性化学部分重点介绍一些与铁路各专业有关的元素及化合物，特别是与新技术开发有关的部分。还拓宽了高分子化合物和环境保护方面的内容。本书适用于铁路院校和其它工科院校各专业大学生，对于专科学生也可使用。

全书共十章，由杨生民（第一、二、三、四章）、王文泉（第五、六、十章）、李世华（第七、八、九章）共同编写。全书由赵以嵩、赵宝信审定。

由于时间紧迫，编者水平所限，书中错误与不妥之处在所难免，希望读者批评指正。

编 者

1989年元月

# 目 录

## 第一章 化学反应中的能量变化

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| <b>第一节 化学反应中常用的内容</b> ..... | 1 |
| 一、体系、环境.....                | 1 |
| 二、气体的分压及分压定律.....           | 1 |
| 三、摩尔气体常数 $R$ .....          | 2 |
| <b>第二节 热力学第一定律</b> .....    | 2 |
| 一、热力学第一定律.....              | 2 |
| 二、标准生成焓.....                | 4 |
| <b>第三节 盖斯定律及其应用</b> .....   | 4 |
| 一、状态与状态函数.....              | 4 |
| 二、盖斯定律及其应用.....             | 4 |
| 习 题.....                    | 7 |

## 第二章 化学反应的自发性

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| <b>第一节 熵与熵变</b> .....          | 8  |
| 一、自发过程.....                    | 8  |
| 二、熵与熵变.....                    | 9  |
| <b>第二节 自由焓和自由焓变</b> .....      | 10 |
| 一、自由焓和自由焓变.....                | 10 |
| 二、标准生成自由焓和标准自由焓变.....          | 11 |
| <b>第三节 化学反应自发进行方向的判断</b> ..... | 12 |
| 一、对于标准情况下自发反应进行方向的判断.....      | 12 |
| 二、对非标准情况下的自发反应进行方向的判断.....     | 13 |
| 三、对于一般反应的粗略判断.....             | 14 |
| <b>第四节 自由焓变与化学平衡</b> .....     | 16 |
| 一、平衡常数 $K_p$ 与 $K_c$ .....     | 16 |
| 二、 $\Delta G$ 与化学平衡的移动.....    | 18 |

|     |    |
|-----|----|
| 习 题 | 21 |
|-----|----|

### 第三章 化学反应速率

|                   |    |
|-------------------|----|
| 第一节 化学反应的速率及其表示方法 | 23 |
| 第二节 反应速率和浓度的关系    | 23 |
| 一、质量作用定律          | 23 |
| 二、化学反应级数          | 24 |
| 第三节 温度与反应速率的关系    | 26 |
| 第四节 反应速率理论        | 28 |
| 习 题               | 30 |

### 第四章 溶液及多相离子平衡

|                  |    |
|------------------|----|
| 第一节 弱电解质的电离与缓冲溶液 | 31 |
| 一、弱电解质的电离及电离平衡   | 31 |
| 二、缓冲溶液           | 33 |
| 第二节 多相离子平衡       | 36 |
| 一、溶度积和溶度积规则      | 36 |
| 二、同离子效应          | 37 |
| 三、沉淀的生成与转化       | 39 |
| 第三节 稀溶液的通性       | 42 |
| 一、溶液的蒸气压下降       | 42 |
| 二、溶液的沸点上升与凝固点下降  | 43 |
| 三、溶液的渗透压         | 45 |
| 习 题              | 46 |

### 第五章 电 化 学

|               |    |
|---------------|----|
| 第一节 原电池       | 48 |
| 一、原电池的装置及两极反应 | 48 |

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| 二、原电池符号·····              | 49        |
| 三、常用的几类电池·····            | 49        |
| <b>第二节 电极电位</b> ·····     | <b>51</b> |
| 一、电极电位的概念·····            | 51        |
| 二、标准电极电位及其测定·····         | 52        |
| 三、标准电极电位表·····            | 53        |
| 四、原电池电动势与自由焓变化的关系·····    | 54        |
| 五、浓度对电极电位的影响——能斯特方程式····· | 54        |
| 六、电极电位的应用·····            | 56        |
| <b>第三节 电 解</b> ·····      | <b>60</b> |
| 一、电 解·····                | 60        |
| 二、电解定律·····               | 60        |
| 三、分解电压·····               | 61        |
| 四、电解产物的判断·····            | 63        |
| <b>第四节 金属腐蚀及其防护</b> ····· | <b>64</b> |
| 一、化学腐蚀·····               | 64        |
| 二、电化学腐蚀·····              | 64        |
| 三、金属腐蚀的防护·····            | 65        |
| <b>第五节 化学电源</b> ·····     | <b>67</b> |
| 一、原电池·····                | 67        |
| 二、蓄电池（也叫二次电池）·····        | 67        |
| 三、燃料电池（连续电池）·····         | 69        |
| 习 题·····                  | 69        |

## 第六章 物 质 结 构

|                             |           |
|-----------------------------|-----------|
| <b>第一节 氢原子光谱和玻尔理论</b> ····· | <b>72</b> |
| 一、氢原子光谱·····                | 72        |
| 二、玻尔理论·····                 | 73        |
| <b>第二节 量子力学初步</b> ·····     | <b>75</b> |
| 一、微观粒子的波粒二象性·····           | 75        |
| 二、波函数·····                  | 76        |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| <b>第三节 多电子原子结构和周期系</b> .....  | 81  |
| 一、原子核外电子分布规律.....             | 81  |
| 二、原子核外电子分布与元素周期系.....         | 83  |
| <b>第四节 元素性质与原子结构的关系</b> ..... | 87  |
| 一、原子半径 (r).....               | 87  |
| 二、电离能 (I).....                | 89  |
| 三、电子亲和能 (E).....              | 90  |
| 四、电负性 (X).....                | 90  |
| 五、元素化合价.....                  | 90  |
| <b>第五节 化学键与分子结构</b> .....     | 94  |
| 一、价键理论.....                   | 94  |
| 二、杂化轨道理论.....                 | 96  |
| <b>第六节 分子的极性和变形性</b> .....    | 100 |
| 一、分子的极性.....                  | 100 |
| 二、分子的变形性.....                 | 101 |
| 习 题.....                      | 102 |

## 第七章 元素及化合物

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| <b>第一节 几种非金属及化合物</b> ..... | 104 |
| 一、氢和稀有气体.....              | 104 |
| 二、卤化物.....                 | 105 |
| 三、碳、硅及其化合物.....            | 107 |
| 四、硫化物.....                 | 109 |
| 五、磷酸盐.....                 | 112 |
| <b>第二节 主族金属及其化合物</b> ..... | 112 |
| 一、I、II类主族元素的化合物.....       | 112 |
| 二、其它典型金属及化合物.....          | 114 |
| <b>第三节 过渡元素及化合物</b> .....  | 116 |
| 一、过渡元素的通性.....             | 116 |



|            |     |
|------------|-----|
| 二、有关元素及化合物 | 120 |
| 习 题        | 125 |

## 第八章 配位化合物

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| <b>第一节 配合物的基本概念</b>      | 127 |
| 一、配合物的定义及组成              | 127 |
| 二、配合物的命名                 | 128 |
| <b>第二节 配合物的价键理论和空间构型</b> | 129 |
| 一、价键理论                   | 129 |
| 二、配位离子的空间构型              | 129 |
| <b>第三节 配位离子的离解平衡</b>     | 132 |
| 一、配位离子的不稳定常数             | 132 |
| 二、配位离子的稳定常数              | 133 |
| 三、稳定常数的应用                | 134 |
| <b>第四节 配位化合物的应用</b>      | 137 |
| 一、在分析化学中的应用              | 137 |
| 二、在电镀工业中的应用              | 137 |
| 三、其它方面                   | 138 |
| 习 题                      | 138 |

## 第九章 高分子化合物

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| <b>第一节 高分子化合物的基本概念</b>  | 139 |
| 一、高分子化合物的分类             | 139 |
| 二、高分子的基本结构和大小           | 140 |
| 三、高分子化合物的一般物理性能         | 141 |
| <b>第二节 高分子化合物的制备和名称</b> | 142 |
| 一、加成聚合                  | 142 |
| 二、缩聚反应                  | 144 |
| 三、高分子化合物的名称             | 145 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| <b>第三节 高分子化合物的结构与物理状态</b> ..... | 146 |
| 一、高分子化合物的结构 .....               | 146 |
| 二、高分子化合物的物理状态 .....             | 147 |
| 三、塑料、橡胶和纤维 .....                | 148 |
| <b>第四节 高分子化合物的化学反应</b> .....    | 148 |
| 一、高分子官能团的反应 .....               | 149 |
| 二、高分子的交联反应 .....                | 150 |
| 三、高分子的裂解（降解）反应 .....            | 150 |
| <b>第五节 重要的高分子化合物</b> .....      | 152 |
| 一、聚烯烃类高聚物 .....                 | 152 |
| 二、以甲醛为原料的各高聚物 .....             | 153 |
| 三、聚酯（醇酸树脂） .....                | 153 |
| 四、环氧树脂 .....                    | 154 |
| 五、聚酰胺类（尼龙） .....                | 156 |
| 六、其它类型的聚合物 .....                | 156 |
| 七、重要聚合物的应用选择指南 .....            | 160 |
| 习 题 .....                       | 163 |

## 第十章 化学与环境保护

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| <b>第一节 环境污染概述</b> .....    | 165 |
| 一、环境问题——污染问题 .....         | 165 |
| 二、我国的环境问题 .....            | 166 |
| <b>第二节 生态学基本知识</b> .....   | 167 |
| 一、生态系统 .....               | 167 |
| 二、食物链 .....                | 168 |
| 三、生态平衡 .....               | 168 |
| <b>第三节 大气的污染及其防治</b> ..... | 168 |
| 一、大气（空气）的组成 .....          | 169 |
| 二、大气污染的种类 .....            | 169 |
| 三、大气污染的防治 .....            | 172 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>第四节 水的污染及其防治</b> .....                  | 173 |
| 一、天然水源 .....                               | 173 |
| 二、水的污染 .....                               | 173 |
| 三、水体污染的防治 .....                            | 175 |
| 习 题 .....                                  | 177 |
| <br>                                       |     |
| <b>附 录</b> .....                           | 178 |
| 附表 1 一些基本物理常数 .....                        | 178 |
| 附表 2 一些物质的标准生成焓、标准生成自由焓和标准熵的数据 .....       | 179 |
| 附表 3 一些水合离子的标准生成焓、标准生成自由焓和<br>标准熵的数据 ..... | 182 |
| 附表 4 一些弱电解质在水溶液中的电离常数 .....                | 183 |
| 附表 5 一些物质的溶度积 .....                        | 184 |
| 附表 6 标准电极电位 .....                          | 185 |
| 附表 7 一些配离子的稳定常数和不稳定常数 .....                | 187 |
| 附表 8 四位有效数字原子量表 .....                      | 188 |
| <br>                                       |     |
| 化学元素周期表                                    |     |

# 第一章 化学反应中的能量变化

化学反应发生时总是伴随着能量的吸收和放出，研究化学变化和物理变化中能量转换的学科叫**化学热力学**。本章首先介绍与热力学有关的常用术语，然后阐述热力学第一定律、盖斯定律及盖斯定律的应用。

## 第一节 化学反应中常用的内容

### 一、体系、环境

科学上把研究的对象称作**体系**，体系以外的部分叫**环境**。体系加环境叫做**宇宙**。此处的宇宙是指有限空间的宇宙，而不是无限空间的大宇宙。体系中具有相同物理性质和化学性质的部分叫做**相**。相与相之间由界面分开。例如研究的对象是一杯水，因水仅有一相，这个体系叫**单相体系**。若水上浮有冰，则体系含有两个相。含有两相或两相以上的体系叫**多相体系**。如水和四氯化碳组成的封闭体系，且液面上有空间，这就构成了含有两个液相和一个气相的多相体系。固体混合物是多相体系，尽管有的用肉眼无法分辨，但显微镜下仍能观察到两相之间的界面。

同一种物质，可呈气(g)、液(l)、固(s)，三态。物质从一相转变为另一相时，这一过程叫相变。例如，水转变为水蒸气，冰转变为水。如果相变是在两相均可存在的条件(温度和压力)下进行，则此相变称为平衡相变。

### 二、气体的分压及分压定律

气体的压力是大量气体分子碰撞器壁的宏观表现。混合气体的压力等于各种组分气体单独占有相同体积时的分压力之和。这就是英国化学家道尔顿(J. Dalton)于1807年提出的**分压定律**。现在，用理想气体状态方程式来表示就极易理解。如组分气体A、B组成的混合气体，它们的摩尔数分别为 $n_A$ 、 $n_B$ ，则总摩尔数 $n = n_A + n_B$ 。设 $p_A$ 和 $p_B$ 分别为组分A、B的分压，则

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{(n_A + n_B)RT}{V} = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} \quad (1-1)$$

$$p_A = \frac{n_A RT}{V}, \quad p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1-2)$$

由此 
$$p = p_A + p_B \quad (1-3)$$

即混合气体的总压等于组分气体的分压之和。

由上式知，某种组分气体的分压与总压之间的关系为

$$p_A = \frac{n_A}{n} p, \quad p_B = \frac{n_B}{n} p \quad (1-4)$$

式中,  $\frac{n_A}{n}$  叫做气体 A 在该混合气体中的摩尔分数。假设在等温等压下, 由  $pV = nRT$  可知,  $V$  与  $n$  成正比, 如将混合气体分离开来, 则

$$\frac{V_A}{V} = \frac{n_A}{n}, \quad \frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} \quad (1-5)$$

式中,  $\frac{V_A}{V}$  是组分气体 A 所占的体积分数。这样, 在等温等压条件下

$$p_A = \frac{V_A}{V} p \quad (1-6)$$

即某一混合气体中组分 A 的分压等于总压乘以其体积分数。

上述的关系式为化学计算带来极大的方便。例如, 室温时测定某混合气体中 CO 和 H<sub>2</sub> 气分别占总体积的 59.4% 和 10.2%, 已知气体的总压为  $1.01325 \times 10^5$  Pa, 则 CO 和 H<sub>2</sub> 的分压分别为:

$$p_{\text{CO}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \times 59.4\% = 60.2 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{H}_2} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \times 10.2\% = 10.3 \text{ kPa}$$

### 三、摩尔气体常数 R

理想气体状态方程式为

$$pV = nRT$$

$$R = \frac{pV}{nT} \quad (1-7)$$

1 mol 任何气体, 在  $1.01325 \times 10^5$  Pa (即 1 atm) 和  $T = 273.15$  K, 占有  $22.414$  L ( $\text{dm}^3$ ) 的体积。把这些数据代入 (1-7) 式, 则

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

若压力单位为 Pa ( $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5$  Pa), 体积单位用  $\text{m}^3$  ( $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ dm}^3$ ), 则

$$\begin{aligned} R &= \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

在热力学计算中, 要正确地选择 R 的单位和数值。

## 第二节 热力学第一定律

### 一、热力学第一定律

热力学第一定律即能量守恒定律。一个体系所含的总能量叫体系的内能。内能是指体系中的原子、分子或离子的动能 (移动能、转动能、振动能、电子运动能……等) 和这些微粒

间相互排斥或吸引的势能的总和。内能的绝对值是无法测定的，我们只能测定体系变化前后内能的变化。

设一个体系变化前的内能为  $U_1$ ，从环境吸收热量  $Q$ ，对环境做功  $W$ ；变化后体系的内能为  $U_2$ ，按照能量守恒定律，

$$U_2 = U_1 + Q - W$$

通常规定体系吸入的热量为正，体系放出的热量为负；体系对环境作功为正，环境对体系做功为负（有的文献规定环境对体系作功为正）。将上式移项

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W$$

即  $\Delta U = Q - W$  (1-8)

式(1-8)为热力学第一定律的数学表达式，表明体系在变化过程中，内能的增加等于体系吸收的热量减去体系对环境所作的功。

当化学反应在一固定容器中进行时，即体系的体积不发生改变，称此变化过程为**恒容过程**。恒容过程中，体系不对环境作功，所以  $W = 0$ ，则(1-8)式成为

$$\Delta U = Q_v$$

式中  $Q_v$  为恒容过程的热效应\*。

普通化学所研究的化学反应绝大多数是在恒压、敞开容器中进行的，这种过程称为**恒压过程**。恒压过程的热效可记作  $Q_p$ 。恒压过程中，体系对环境作膨胀功，所以  $W = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$ 。这样，(1-8)式写成

$$\Delta U = Q_p - W = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

移项，则

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 - U_1) + pV_2 - pV_1 \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned}$$

令  $H = U + pV$ ，则

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

$H$  被称为体系的**焓**，它的绝对值是无法测定的，因为  $U$  无法测定，但可以测定它的相对值。 $\Delta H$  被称为体系的**焓变**。由  $\Delta U = Q_v$ ； $\Delta H = Q_p$ 。在反应过程中，由于气体变化所作的膨胀功  $W = p\Delta V = \Delta nRT$ ，则

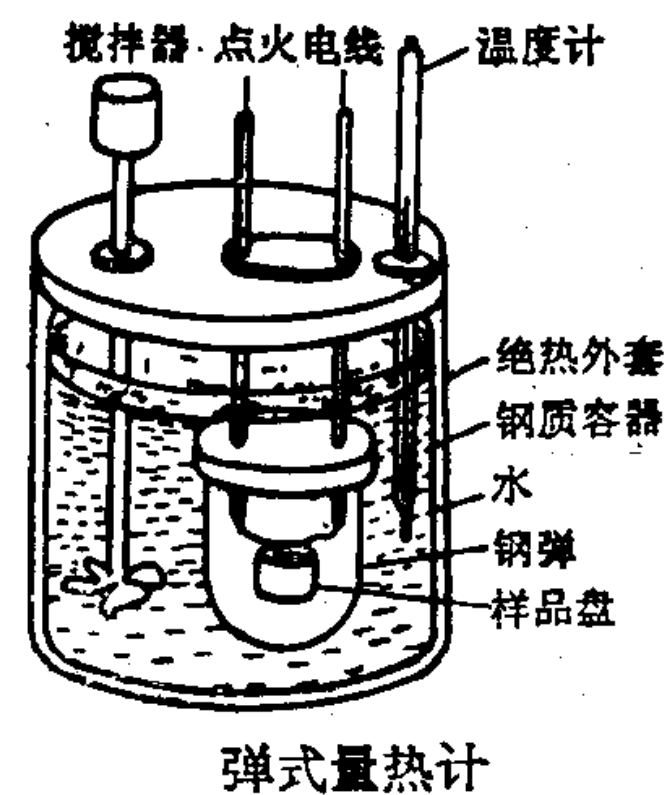
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V, \quad \text{即} \quad Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

\* 恒容反应热可以借助于弹式量热计而精确测定(如图)。弹式量热计有一个高强度的“钢弹”，钢弹安放在盛有一定量水的绝热的恒温浴中。在钢弹中装有反应物和加热用的炉丝，可以通过加热引发反应。反应前后体系的温度分别为  $T_1$  和  $T_2$ ，则反应放出的热量  $Q_v$  被水吸收。

$$Q_v = -(Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}})$$

$$Q_{\text{水}} = c_{\text{水}} \cdot m_{\text{水}} \cdot \Delta T; \quad Q_{\text{弹}} = c_{\text{弹}} \cdot \Delta T$$

式中， $c_{\text{水}}$  为水的比热容 ( $4.18\text{J/g}\cdot\text{k}$ )； $m_{\text{水}}$  为水的质量； $c_{\text{弹}}$  为钢弹的热容(先被测知)； $\Delta T = T_2 - T_1$ 。



弹式量热计

亦即

$$Q_v = Q_p - \Delta nRT$$

(1-9)

## 二、标准生成焓

目前, 虽然还不能测定某体系反应前后的  $H$  值, 为了测定体系变化过程中的焓变  $\Delta H$ , 可设想一套相对数据。规定压力在  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$  (1 atm) 下的任何纯净的气体、液体或固体的状态为标准状态, 对溶液, 水合物 (分子或离子) 的浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的状态也叫标准状态。当然, 对气体来说, 其本身的压力就是  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$  (1 atm)。规定在给定温度时的标准状态下, 由稳定状态的单质生成  $1 \text{ mol}$  化合物时的焓变为摩尔标准生成焓, 记作  $\Delta H_f^\ominus$ , 符号 “ $\ominus$ ” 表示标准状态, “ $f$ ” 表示生成。通常在化学手册中查到的摩尔标准生成焓是在  $298.15 \text{ K}$  (即  $25^\circ \text{C}$ ) 时的摩尔标准生成焓, 记作  $\Delta H_f^{298}$ 。又规定, (1) 在标准状态下稳定单质的标准生成焓为零。如果单质有几种同素异形体, 则仅规定其中最稳定的一种标准生成焓为零。如  $\Delta H_f^{298}(\text{C}(\text{固}, \text{石墨})) = 0$ , 那么, 金刚石的标准生成焓  $\Delta H_f^{298}(\text{C}(\text{固}, \text{金刚石})) = 1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。说明  $\text{C}(\text{石墨}) \rightarrow \text{C}(\text{金刚石})$  为吸热过程。换言之, 金刚石可以放出热量转变成为石墨。本书后的附表 2 可查出所需物质的  $\Delta H_f^{298}$ ; (2) 规定  $\Delta H_f^{298}(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$ , 即水合氢离子的浓度 (有效浓度) 为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $298.15 \text{ K}$  时的焓值为零, 由此可以计算出一切水合离子  $\Delta H_f^\ominus$  的相对值。本书的附表 3 列出了常用的水合离子的  $\Delta H_f^\ominus$  数值 (更详尽的有关数据, 可查阅化学手册等工具书)。

## 第三节 盖斯定律及其应用

### 一、状态与状态函数

一体系所处的温度、压力、各组分的物理状态 (气、液、固等)、化学成份、数量……等都有确定值时, 我们说体系处于某一状态。而体系处于这种状态时, 描写体系状态的宏观性质的物理量, 如压力  $p$ 、体积  $V$ 、温度  $T$ 、内能  $U$ 、焓  $H$  等, 热力学上叫做状态函数。状态函数的特征是, 在变化过程中, 状态函数的改变与变化的途径无关, 而仅与体系的始态和终态有关。反之, 如果一个物理量其变化值只与体系的始态和终态有关, 而与途径无关, 那么它一定是或者对应着一个状态函数\*。

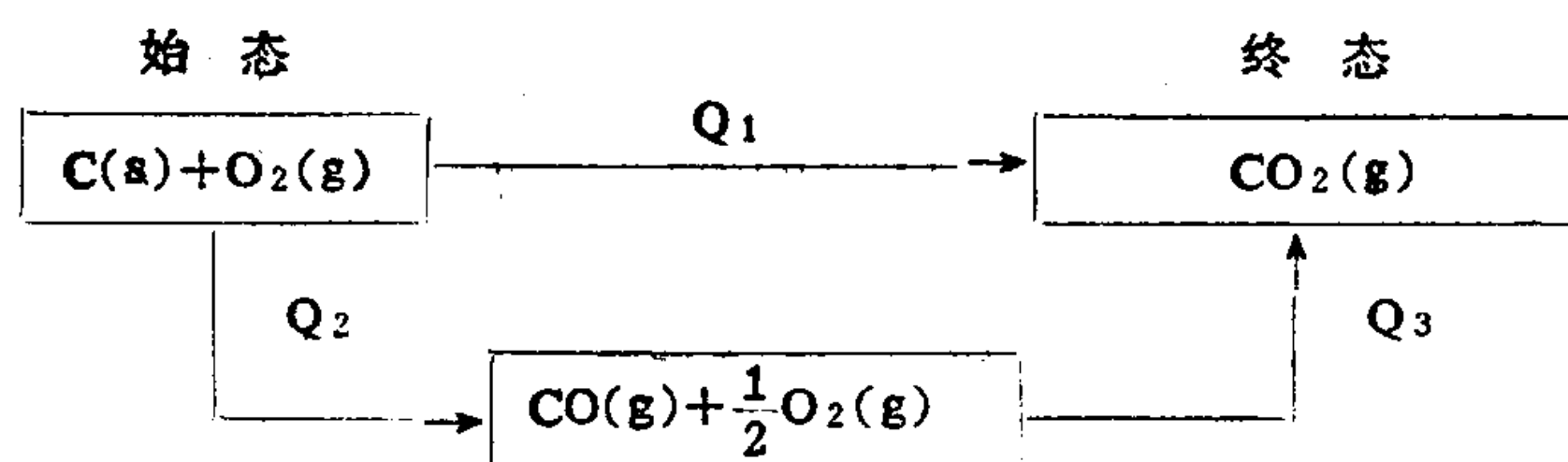
需要强调的是热和功不是状态函数, 它们是随着过程发生改变而改变的。

### 二、盖斯定律及其应用

1840 年盖斯 (G. H. Hess) 由分析热效应的实验总结出, 化学反应无论是一步完成还是分几步完成, 过程的热效应总是相同的——盖斯定律。

例如炭在氧气中燃烧生成二氧化碳, 可以一步完成, 也可以先生成一氧化碳, 再生成二氧化碳, 如下图示:

\* 状态函数可分为广度性质和强度性质两类。广度性质又称为容量性质, 如体积  $V$ , 摩尔数  $n$ , 焓  $H$  等。这种性质在一定条件下有加和性, 即其数值与体系中物质的数量成正比, 是体系中各部分该性质的总和。例如, 在恒温恒压下, 将体积  $V_1$  的氮气和  $V_2$  的氧气混合后, 它们的总体积为  $(V_1 + V_2)$ ; 而强度性质仅取决于自身的特性, 和体系中物质的量无关, 没有加和性。如温度, 将两升都为  $100^\circ \text{C}$  的水混合后, 水温仍是  $100^\circ \text{C}$ 。有些广度性质相除后得到强度性质, 如密度、摩尔质量、压力等都是强度性质。



依盖斯定律则有：

$$Q_1 = Q_2 + Q_3$$

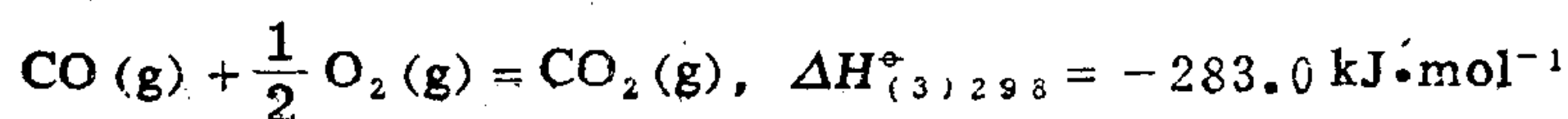
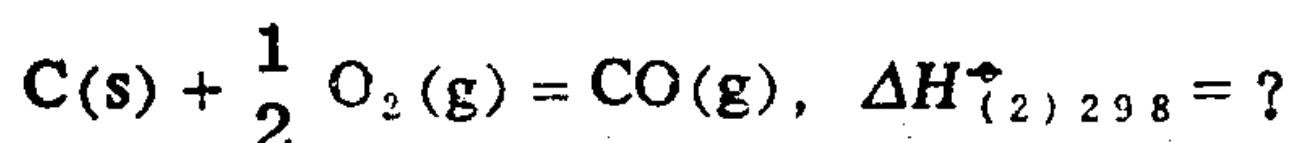
即表明化学反应的热效应只与物质的始态和终态有关，而与途径无关。

前面谈到，一个物理量的变化值与过程无关，而仅与体系的始态和终态有关，则这个物理量一定是或者对应着一个状态函数。热量不是状态函数，在不做功或只作体积功的条件下，恒容过程和恒压过程的热效应分别和内能的变化量和焓变的变化量相等，即  $Q_v = \Delta U$ ， $Q_p = \Delta H$ 。由于内能  $U$  和焓  $H$  都是状态函数，所以恒容热效应  $Q_v$  和恒压热效应  $Q_p$  只与体系的始态和终态有关。由于所研究的化学反应大多数是在恒压下进行的，所以通常用的  $Q_p$  就是  $\Delta H$ 。

应用盖斯定律可以解决许多难题，给研究工作带来方便。

### 1. 计算用实验难以测定的生成焓

上面谈到的炭和氧气生成二氧化碳的热效应与一氧化碳和氧气生成二氧化碳的热效应都是可以直接测定的，但炭和氧气生成一氧化碳的反应难以控制，所以无法直接测得其热效应，根据盖斯定律则可进行计算：



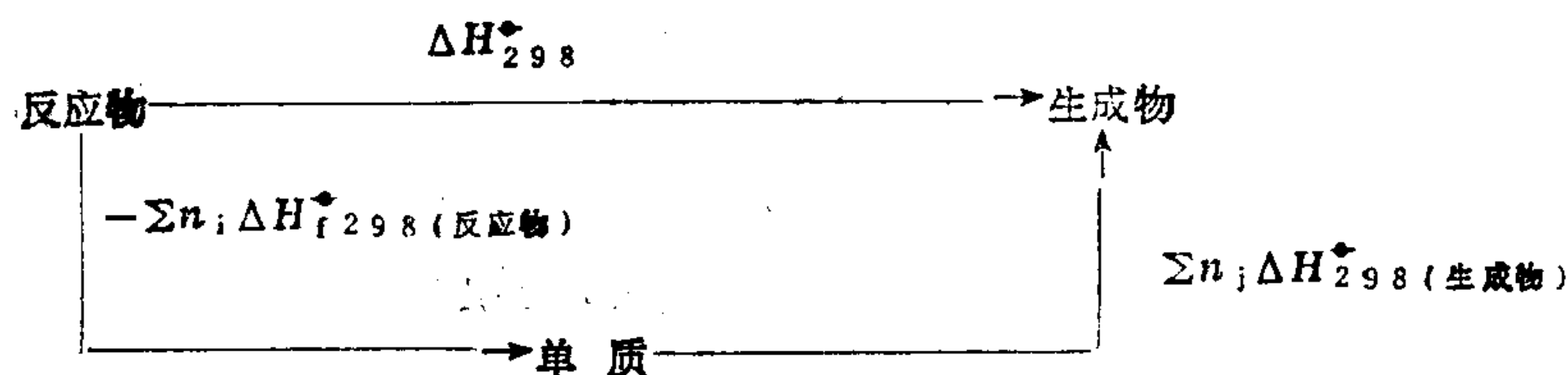
由于  
则

$$\Delta H_{(1)298}^\circ = \Delta H_{(2)298}^\circ + \Delta H_{(3)298}^\circ$$

$$\Delta H_{(2)298}^\circ = \Delta H_{(1)298}^\circ - \Delta H_{(3)298}^\circ = -393.5 - (-283.0) \\ = -110.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### 2. 由各物质的标准生成焓计算化学反应的标准焓变

按照盖斯定律可以把一个由反应物变成生成物的化学反应设计为反应物——单质——生成物的过程，则其反应的标准焓变  $\Delta H_{298}^\circ$  与反应物和生成物的标准生成焓之和是相等的，即



$$\Delta H_{298}^\circ = \sum n_j \Delta H_{f,298}^\circ (\text{生成物}) - \sum n_i \Delta H_{f,298}^\circ (\text{反应物}) \quad (1-10)$$

式 (1-10) 表示化学反应的标准焓变等于生成物的标准生成焓之和减去反应物标准生



成焓之和； $n_i$  表示各反应物的摩尔数， $n_j$  表示各生成物的摩尔数。

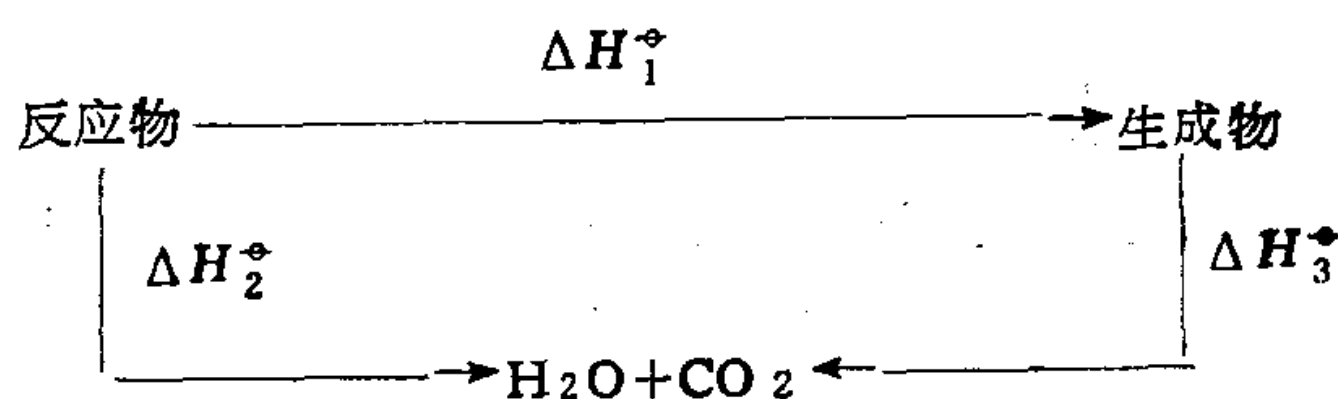
**例题 1—1** 查表计算  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准焓变  $\Delta H_{298}^\circ = ?$

解 查表

|  | $\text{CH}_4(\text{g})$ | $\text{O}_2(\text{g})$ | $\text{CO}_2(\text{g})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ |
|--|-------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| $\frac{\Delta H_{f,298}^\circ}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | -74.848                 | 0                      | -393.50                 | -285.83                        |

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^\circ &= \{\Delta H_{f,298}^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 2 \times \Delta H_{f,298}^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]\} \\ &\quad - \Delta H_{f,298}^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] \\ &= [(-393.50 + 2 \times (-285.83)) - (-74.848)] \\ &= -890.31 \text{ kJ}\end{aligned}$$

查表时要注意各物质的聚集状态 (g、l、s)；对于许多化合物，特别是有机化合物很难查到其生成焓，则可以利用燃烧热来计算，因为燃烧热是可以直接测定的：



依盖斯定律  $\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ$

$\Delta H_2^\circ$  和  $\Delta H_3^\circ$  都是可以测得的。

3. 计算水合离子的标准生成焓和反应的标准焓变

如前面所述，规定  $\Delta H_{f,298}^\circ[\text{H}^+(\text{aq})] = 0$ ，在测得各种物质电离水合时的标准焓变  $\Delta H_{298}^\circ$  的基础上，再知道各种其它水合离子标准生成焓的相对数值。

**例题 1—2**  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ，已知  $\Delta H_{298}^\circ = 55.84 \text{ kJ}$ ，查表知

$$\Delta H_{f,298}^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

求  $\Delta H_{f,298}^\circ[\text{OH}^-(\text{aq})] = ?$

解 依盖斯定律

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^\circ &= \{\Delta H_{f,298}^\circ[\text{H}^+(\text{aq})] + \Delta H_{f,298}^\circ[\text{OH}^-(\text{aq})]\} \\ &\quad - \Delta H_{f,298}^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{f,298}^\circ[\text{OH}^-(\text{aq})] &= \Delta H_{298}^\circ + \Delta H_{f,298}^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta H_{f,298}^\circ[\text{H}^+(\text{aq})] \\ &= 55.84 + (-285.83) - 0 \\ &= -229.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

这样，经过测定，依盖斯定律计算出各种水合离子的  $\Delta H_{f,298}^\circ$  列在附表 3 中。工作需要时查化学手册。

**例题 1—3** 查表计算 1.0 克 Zn 和  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  发生置换反应时的标准焓变 ( $25^\circ\text{C}$ )。