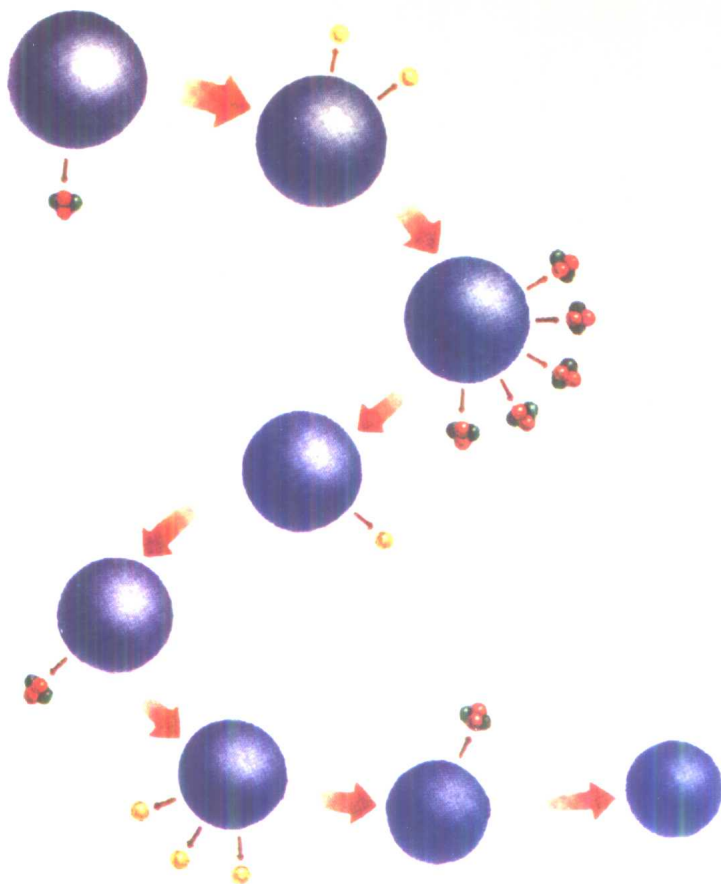


高等学校统编教材

大学化学

主 编 刘勇健 朱 红

副主编 李国强 王兴涌



中国矿业大学出版社

■ 高等学校统编教材

大 学 化 学

主 编 刘勇健 朱 红
副主编 李国强 王兴涌

中国矿业大学出版社

责任编辑 黎 强

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/刘勇健,朱红主编. —徐州:中国矿业大学出版社,1999.10

ISBN 7-81070-083-9

I. 大… I. ①刘… ②朱… III. 化学—高等学校—
教材 IV.06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 64595 号

中国矿业大学出版社出版发行

(江苏徐州 邮政编码 221008)

出版人 解京选

中国矿业大学印刷厂印刷 新华书店经销

开本 787×1092 1/16 印张 17.75 字数 432 千字

1999 年 10 月第 1 版 1999 年 10 月第 1 次印刷

印数 1~4000 册 定价 20.00 元

前 言

20 世纪 50 年代以来,化学有了飞速的发展。一方面,由于着重于研究物质的组成、结构、性质和反应规律,化学理所当然地成为现代科学技术与工程技术的基础;另一方面,化学的发展也得益于广泛地吸收其他学科的新思想和新技术。化学在现代科学技术及人才培养中的重要性已远远超过过去,这点已为发达国家的长期实践所证实,也已得到我国科技界及教育界有识之士的普遍认同。

鉴于上述原因,近年来国内各高等院校面向 21 世纪深入进行教学改革,在非化工类专业普遍增设了“大学化学”课程,目的在于使学生在掌握了本专业基础知识的基础上,同时建立起从微观(分子、原子)角度审视世界的思想,使自己在今后的实际工作中,考虑问题更加全面,解决问题有更多的方法和手段,以适应现代社会对科技人才的更高要求。这也是强化大学生素质教育的一项重要内容。

为上好这门课,使其发挥应有的作用并达到预期目的,近年来,我们围绕“大学化学”课程建设,就教学内容、教学环节的衔接与教学方法等问题进行了一系列探索,取得了一些可喜成果,经过充分酝酿、讨论,决定将教学内容编写成册。在教材编写过程中我们着重把握以下原则:一是教学内容要符合当代大学生素质教育的基本要求;二是既兼顾基本知识和基本理论,又力求广泛联系实际;三是在教材中不仅要简略介绍化学的发展历史,而且要广泛介绍化学的最新发展成果,使学生对化学知识有一个整体的认识;四是认真参考国内外最新教材,突出自己的特色。

参加本书编写的有刘勇健(编写第 1 章)、李国强(第 2 章)、朱英(第 3 章)、朱红(第 4 章)、王兴涌(第 5 章)、庄虹(第 6 章)、陈霞(附表),全书由刘勇健、朱红统稿。

由于水平所限,书中错误和不当之处在所难免,希望使用本教材的教师和学生多提宝贵意见,以便将来进一步改进与提高。

编者

1999 年 6 月

目 录

第1章 化学反应基本原理	1
§ 1.1 化学反应的热效应	1
1.1.1 热力学的一些基本概念	1
1.1.2 能量守恒与转化定律——热力学第一定律	2
1.1.3 化学反应的热效应	2
1.1.4 化学反应焓变的计算	3
§ 1.2 化学反应的方向和限度	5
1.2.1 熵与熵变	6
1.2.2 Gibbs 函数与 Gibbs 函数变	7
§ 1.3 化学反应进行的程度和化学平衡	11
1.3.1 Gibbs 函数变与平衡常数	11
1.3.2 平衡常数的物理意义与特征	12
1.3.3 化学平衡的移动	17
§ 1.4 化学反应速率	19
1.4.1 化学反应速率的概念	19
1.4.2 浓度对反应速率的影响和反应级数	22
1.4.3 温度对反应速率的影响	24
1.4.4 反应的活化能和催化剂	26
§ 1.5 能 源	30
1.5.1 能源的分类	30
1.5.2 煤炭及其综合利用	31
1.5.3 石油和天然气	34
1.5.4 氢能	35
1.5.5 核能	35
1.5.6 节能与新能源的开发	36
习题	38
第2章 水环境化学	43
§ 2.1 水化学	43
§ 2.2 水与生命	44
§ 2.3 水的循环与水循环的平衡	46
§ 2.4 水的资源性和有限性	48
§ 2.5 水的特性与环境效应	49
§ 2.6 溶液理论	51

2.6.1	溶液通性	51
2.6.2	水溶液中的单相离子平衡	56
§ 2.7	难溶电解质的多相离子平衡	63
2.7.1	多相离子平衡与溶度积	63
2.7.2	溶度积规则及其应用	64
§ 2.8	水污染	67
2.8.1	天然水中污染物质的来源与进入途径	67
2.8.2	水污染现状	67
2.8.3	水体污染的主要类型	69
§ 2.9	水环境保护	73
2.9.1	水污染控制对策	73
2.9.2	废水处理技术	74
2.9.3	水资源的合理利用与保护	77
	习题	78
第3章	物质结构基础	83
§ 3.1	近代原子结构	83
3.1.1	氢原子结构	83
3.1.2	波粒二象性	85
3.1.3	波函数	86
§ 3.2	多电子原子结构和周期率	91
3.2.1	多电子原子结构	92
3.2.2	周期系	96
§ 3.3	化学键与分子间相互作用力	99
3.3.1	化学键	99
3.3.2	分子间相互作用力	109
§ 3.4	晶体结构	115
3.4.1	离子晶体	115
3.4.2	原子晶体和分子晶体	119
3.4.3	金属晶体	121
3.4.4	混合型晶体	124
	习题	125
第4章	氧化还原与电化学	128
§ 4.1	氧化还原的基本概念	128
4.1.1	氧化数	128
4.1.2	氧化还原反应	129
4.1.3	氧化还原反应方程式的配平	130
§ 4.2	原电池和电极电势	131
4.2.1	原电池	131
4.2.2	电极电势	133

4.2.3	原电池的电动势与电池反应的摩尔吉布斯函数变	135
4.2.4	浓度的影响和能斯特方程式	136
§ 4.3	电极电势的应用	139
4.3.1	氧化剂和还原剂相对强弱的比较	139
4.3.2	氧化还原反应方向的判断	140
4.3.3	氧化还原反应进行程度的衡量	141
§ 4.4	电解	142
4.4.1	分解电压和超电势	143
4.4.2	电解池中两极的电解产物	146
§ 4.5	金属的腐蚀与保护	147
4.5.1	腐蚀的分类	147
4.5.2	腐蚀电池的非平衡电势、极化作用和腐蚀速率	148
4.5.3	金属的保护	150
§ 4.6	应用实例	151
4.6.1	化学电源	151
4.6.2	电镀和电铸	158
4.6.3	在无机制备上的应用	158
4.6.4	氯碱工业——电解工业实例	159
习题		167
第5章	材料与化学	174
§ 5.1	材料科学发展概况	174
§ 5.2	金属元素化学与金属材料	177
5.2.1	金属键和纯金属的晶体结构	177
5.2.2	常用金属材料在周期表中的分布与应用	179
5.2.3	新型金属材料	182
§ 5.3	非金属元素化学与材料	184
5.3.1	非金属单质和化合物的物理性质	184
5.3.2	非金属单质和化合物的化学性质	190
5.3.3	无机非金属材料	199
§ 5.4	有机高分子材料	205
5.4.1	高分子化合物的结构和特征	205
5.4.2	重要的高分子材料	210
5.4.3	复合材料	215
5.5	分子设计与未来的材料	218
5.5.1	分子设计与新材料	218
5.5.2	未来的材料	219
习题		219
第6章	胶体与表面化学	224
§ 6.1	胶体化学的基本知识	224

6.1.1	胶体化学的研究对象和意义	224
6.1.2	胶体的制备与净化	226
§ 6.2	溶胶的性质	227
6.2.1	溶胶的运动性质	227
6.2.2	溶胶的光学性质	228
6.2.3	溶胶的电学性质	229
§ 6.3	胶体的稳定与聚沉	230
6.3.1	胶体的结构与稳定性	230
6.3.2	胶体的聚沉	231
6.3.3	大分子化合物对溶胶稳定性的影响	232
§ 6.4	凝胶	233
§ 6.5	表面吉布斯函数与表面现象	234
6.5.1	表面吉布斯函数和表面张力	234
6.5.2	弯曲界面的一些现象	235
6.5.3	润湿现象	237
6.5.4	吸附作用	238
§ 6.6	表面活性剂	240
6.6.1	表面活性剂的概念与分类	240
6.6.2	表面活性剂的定向排列与胶束	242
* 6.6.3	表面活性剂的亲水亲油平衡	243
6.6.4	表面活性剂的应用	244
§ 6.7	乳状液	246
6.7.1	乳状液的形成与稳定	247
6.7.2	乳化剂的选择	248
6.7.3	乳状液的破坏	249
6.7.4	乳状液的应用	250
§ 6.8	高分子溶液	251
习题		252
附录 1	我国法定计量单位	254
附录 2	一些基本物理常数	258
附录 3	一些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数和 标准摩尔熵	259
附录 4	一些水合离子的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数和 标准摩尔熵	262
附录 5	一些弱电解质在水溶液中的解离常数	263
附录 6	一些共轭酸碱的解离常数	264
附录 7	一些配离子的稳定常数和不稳定常数	265
附录 8	一些物质的溶度积(25℃)	266

附录 9 标准电极电势	267
附录 10 标准电极电势(碱性介质)	269
附录 11 元素周期表——性质数据(一)	270
附录 12 元素周期表——性质数据(二)	271
附录 13 元素周期表	272
参考文献	273

第1章 化学反应基本原理

对化学反应而言,必须从两个方面去考虑问题。首先是这个反应的可能性,即一个反应的方向和程度及其中的能量变化情况。这属于化学热力学研究的范畴。在确定了反应方向的前提下,对那些有可能正向进行的反应,我们还要研究另一个问题,即反应的现实性或反应速率的快慢,这属于化学动力学范畴。

反应速率很大的反应,其反应的程度,即正向反应的趋势不一定大。如在一定温度下, NO_2 气体聚合为 N_2O_4 的反应,速率极大,但反应达到平衡时,混合气体中 N_2O_4 的百分含量却很低,这说明正向反应的趋势很小。可见,反应趋势和反应速率是两个不同问题。

在这里我们首先讨论化学热力学基础。热力学是在生产实践中逐步发展起来的一门科学,它是在蒸汽机的发明和使用中研究如何利用同量的煤以产生更多的动力而逐步形成和发展的。由于它研究的是热与功的转换规律,因而称为热力学。目前,热力学的研究已大大超越了原有的范围,将热力学的研究用于化学领域就产生了化学热力学。化学热力学不仅研究化学反应中的能量转换问题,还研究在指定条件下的反应方向与限度问题。

§ 1.1 化学反应的热效应

化学反应的热效应是一个能量转换问题。首先介绍一下热力学中跟化学有关的一些基本概念,以便于问题的论述。

1.1.1 热力学的一些基本概念

1. 体系与环境

热力学将研究的对象称为体系。系统的范围是人为划定的,目的是便于研究。例如可将 10 mol 水蒸气作为一体系,则盛气体的容器及容器以外的一切就都是环境,即体系以外的其他部分称为环境。如果体系与环境间有能量交换但没有物质交换,这样的体系称为封闭体系。本章要讨论的就是封闭体系。此外,还有体系与环境间既有物质交换又有能量交换的敞开体系和既无物质交换又无能量交换的孤立体系。

2. 单相体系与多相体系

体系若按其相的组成来分,可分为单相体系与多相体系。

体系中具有相同物理性质和化学性质的部分称为相,相与相之间有界面。气体反应物和固体催化剂之间有界面,是两个相;水和油在一起,虽都是液体,但它们之间有界面,也是两个相。

只有一个相的体系为单相体系,也称均相体系;含有多个相的体系为多相体系,也称非均相体系。

3. 状态与状态函数

热力学状态不是指物质的聚集状态(固、液、气态等),而是指体系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)。当这些性质都有确定的值时,就说体系处于一定的状态,即热力学状态。

体系的状态可由状态量进行描述。所谓状态量,就是描述体系性质的有确定值的物理量。例如以气体为体系时,气体物质的 n ,气体的 p 、 V 、 T 等,都是状态量,这些状态量叫做状态函数。因为系统的状态是系统多种性质的综合表现,所以,状态量之间存在着相互联系而不是各自独立的。例如,理想气体有 $pV=nRT$ 的关系, p 、 V 、 n 、 T 这些状态函数,就可以构成函数关系,如 $p=f(V,n,T)$ 等。

对状态函数而言,当体系的状态发生变化时,状态函数的变化值,只跟体系的始态与终态有关,而与变化途径无关,这是状态函数最重要的特征。

4. 内能

体系内的物质微粒分子、原子等,都在不停地运动并相互作用。宏观上看静止的物质其内部也具有多种形式的能量,如分子的动能,分子间的势能,分子中原子、电子运动的能量,核内基本粒子间的核能等。宏观静止物质内部各种能量的总和称为内能,用符号 U 表示。

内能也是状态函数,内能的变化量 ΔU ,只跟物质的始态与终态有关,而与变化途径无关。与 p 、 V 、 T 、 n 等状态函数不同,内能是一种能量的状态函数。由于物质内部结构的复杂性,能量形式的多样性,内能的绝对值尚无法测定。但内能的变化量 ΔU 是可以测定的。根据能量守恒与转化定律,内能变化量可以由体系与环境间交换的热和功来加以确定。

1.1.2 能量守恒与转化定律——热力学第一定律

一切物质都具有能量,能量不能自生自灭,它只能从一种形式转化为另一种形式,从一种物质传递到另一种物质,其总能量是不变的。这就是能量守恒与转化定律,也就是热力学第一定律。

根据这一定律,在任何过程中,体系所吸收的热量 q ,就等于体系内能的增加量 ΔU 与体系对环境作功所消耗的能量 w 之差,即

$$q = \Delta U - w$$

或

$$\Delta U = q + w \quad (1-1)$$

这就是热力学第一定律的一种数学表达式,据此,可以测定 ΔU 。

热量的符号规定:吸热反应使体系能量增加, q 为正值;放热反应使体系能量减少, q 为负值。功的符号规定:环境向体系作功(即体系接受功)时,功为正值;体系向环境作功时,功为负值。

1.1.3 化学反应的热效应

由热力学第一定律已经得出:

$$q = \Delta U - w \quad (1-2)$$

这里 w 是指体系对环境所作的功。对于一般化学反应来说,如果反应过程不在特定装置(如原电池)中进行, w 就是指体积功(用符号 w' 表示),即

$$w' = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V \quad (1-3)$$

将式(1-3)代入式(1-2),则有

$$q = \Delta U + p\Delta V \quad (1-4)$$

若化学反应是在恒容条件下进行(体积一定的密闭容器中的反应),则 $\Delta V=0$, 故有

$$q_v = \Delta U \quad (1-5)$$

q_v 称为恒容反应热效应。由式(1-4)可以看出在恒容条件下, 化学反应的热效应(反应热) q_v 等于内能的改变量 ΔU 。

一般化学反应常常是在敞口容器中进行, 不是恒容而是恒压条件, 即体系的压力与外界压力(常压为 101.325 kPa)相等。恒压下化学反应的热效应可用符号 q_p 表示。此时, 式(1-4)可写成如下形式:

$$q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (1-6)$$

若将上式作一下变换, 则

$$\begin{aligned} q_p &= (U_2 - U_1) + (pV_2 - pV_1) \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned}$$

因为 U 、 p 、 V 都是状态函数, $U + pV$ 也是状态函数, 这一状态函数就称为焓, 用符号 H 表示。即

$$H = U + pV \quad (1-7)$$

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-8)$$

ΔH 称为焓变。

由此得出: 恒压下化学反应的热效应, 就等于反应体系的焓变。对于吸热反应, ΔH 为正值; 放热反应, ΔH 为负值。

如果恒压下化学反应中的反应物和生成物都是液体或固体, 那么, 反应过程中的体积变化很小, $p\Delta V$ 可忽略不计, ΔH 就基本上等于 ΔU 。恒压反应热 q_p 也就基本上等于恒容反应热 q_v 。

思考: 热和功是不是状态函数?

1.1.4 化学反应焓变的计算

1. 利用物质的标准生成焓进行计算

化学反应的焓变 ΔH , 就是反应的终态焓与始态焓之差: $H_2 - H_1$ 。但由于 $H = U + pV$, 其中内能 U 的绝对值无法测定, H 的绝对值也是无法测定的。为此, 采用相对标准, 规定了物质的相对焓值。

根据规定, 在 101.325 kPa 压力(此压力称标准压力)的标准条件下由指定的单质生成单位物质的量的纯物质时反应的焓变叫做该物质的标准摩尔生成焓。通常选定温度为 298.15 K, 确定该物质在此条件下的相对焓值, 以 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 表示。“ $\ominus$ ”代表“标准”(可读作“标准”), 下角标 f 代表“生成”, m 代表“摩尔”。

这里说的指定单质, 是指对同一元素不同单质的选择, 也包括对同一单质不同聚集状态的选择。例如, 石墨和金刚石都是碳的单质, 则以最稳定的石墨为指定单质。溴有液态溴和气态溴, 则以液态溴为指定单质。

当体系处于标准状态* 时,指定单质的相对焓值为零。 H^+ 的水合离子的相对焓值即标准摩尔生成焓为零。

物质的标准摩尔生成焓,在手册或书后附表中可以查到。有了这些数据,用生成物 $\Delta_f H_m^\ominus$ 之和减去反应物 $\Delta_f H_m^\ominus$ 之和,就是该反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$,符号 r 代表“反应”。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = \sum \{\nu_i \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})\}_{\text{生成物}} - \sum \{\nu_i \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})\}_{\text{反应物}} \quad (1-9)$$

应该注意,物质的标准摩尔生成焓是 1 mol 物质的生成焓。若化学方程式为:

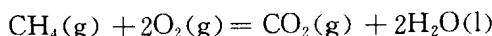


则

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = \{g\Delta_f H_m^\ominus(G, 298.15\text{ K}) + d\Delta_f H_m^\ominus(D, 298.15\text{ K})\} - \{a\Delta_f H_m^\ominus(A, 298.15\text{ K}) + b\Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\text{ K})\}$$

式中 a, b, g, d 均为正值(计算系数的绝对值)。

例题 1-1 已知下列反应中物质的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})$:



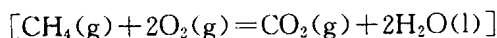
$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K}):$$

$$(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -74.8 \quad 0 \quad -393.5 \quad -285.9$$

计算该反应的标准摩尔焓变。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \sum \{\nu_i \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})\}_{\text{生成物}} - \sum \{\nu_i \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})\}_{\text{反应物}} \\ &= [-393.5 + 2 \times (-285.9)] - [(-74.8) + 0] \\ &= -890.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

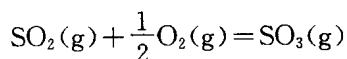
上题结果表明,在 298.15 K 和标准条件下,每摩尔反应:



放出 890.5 kJ 的热量, $\Delta_r H_m^\ominus$ 的单位写作: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

应用式(1-9)应注意:

- (1) 公式中应包括反应中所涉及的各种物质,并需考虑其聚集状态。
- (2) $\Delta_r H_m^\ominus$ 的数值与反应方程式的写法(方程式中的化学计量数)有关。
- (3) 运算过程中,每种物质标准摩尔生成焓的正、负号不可疏忽。
- (4) 物质的标准生成焓是相对焓值,但不影响焓变的计算。
- (5) 若体系温度不是 298.15 K,而是其他温度,则反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是会有些改变的,但一般变化不大。例如,下列反应:

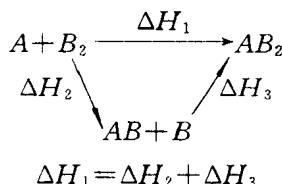


$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})$ 为 $-98.9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 $\Delta_f H_m^\ominus(873\text{ K})$ 为 $-96.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在近似计算中,往往就近似地将 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})$ 作为其他温度 T 时的 $\Delta_f H_m^\ominus(T)$ 。

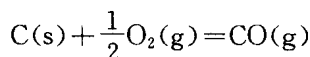
2. 利用已知的反应焓变计算

* 在热力学中规定压力为标准压力 $p^\ominus$ (在气体混合物中,系指各气态物质的分压均为标准压力 $p^\ominus$) 或溶液中溶质(如水合离子或分子)的浓度均为标准浓度 $c^\ominus$ ($c^\ominus = 1.00\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的条件为标准条件。若物质或溶质在标准条件下就称之为处于标准状态。

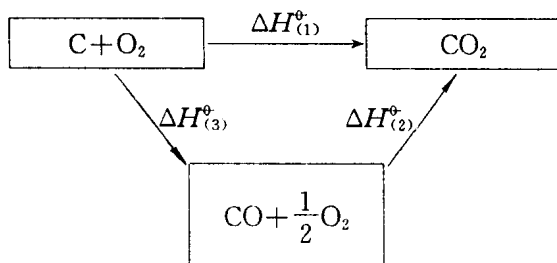
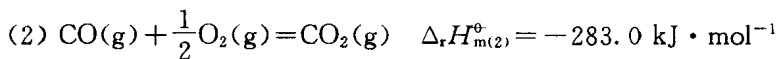
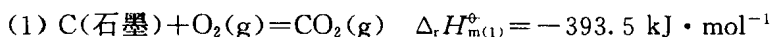
化学家盖斯(Hess)总结大量反应热的实验数据,于1840年提出:化学反应的热效应,只跟反应的始态与终态有关,与反应途径无关。这就是著名的盖斯定律,也称反应热加和定律。根据这一定律,一个化学反应若能分几步完成,那么各步反应的热效应之和,就等于该反应一步完成时的热效应。据此,我们就可以利用已知的反应焓变,来计算未知的反应焓变。



例如,在生产中我们需要知道下列反应的热效应:



但此反应的热效应难以测定,因为C与O₂反应时难以控制只生成CO而不生成CO₂。如果利用已知的下列反应的热效应,问题就可以解决:



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

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

$$= (-393.5) - (-283.0)$$

$$= -110.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$\Delta H_{(3)}^\circ$ 就是 $C(\text{石墨}) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$ 的热效应。

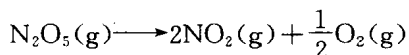
以上内容使我们了解了在化学反应过程中能量的传递与转化的关系,下面我们还关心另一类热力学问题,即化学反应的方向与限度问题。

§ 1.2 化学反应的方向和限度

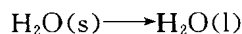
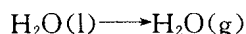
在对大量的化学反应或物理过程的焓变进行研究时,发现许多自发进行的反应或过程,其焓变均为负值。所谓自发进行,就是过程一旦发生,不需要外界对体系做功,即可进行下去。大量事实说明,任何体系都有放出能量使本身能量降低的倾向,如铁生锈,甲烷燃烧,水从高处流向低处,热从高温处传向低温处等等。因此,有人曾经提出:在恒温、恒压下,反应的

ΔH 若为负值,反应就能自发进行。但是,这一结论并未成为一条普遍规律。

人们进一步研究发现,有一些反应或过程的 ΔH 为正值(吸热),也可自发进行,如:



$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 溶于水



为什么这些能量升高的过程也能自发进行呢?原来上述这些过程都有一个共同的特点,那就是体系的混乱度增大。这表明体系还有一种易于从有序变为无序,从混乱度小变为混乱度大的倾向。

1. 2. 1 熵与熵变

1. 熵的概念

在日常生活中我们都知道,往一杯水中滴入几滴蓝墨水,蓝墨水就会自发地逐渐扩散到整杯水中,这个过程不能自发地逆向进行。这表明,过程能自发地向着混乱度增加的方向进行,或者说系统中有秩序的运动易变成无秩序的运动。

体系的混乱度可用热力学函数来表示,熵就是表示体系质点混乱度的热力学函数,用符号“ S ”表示。体系的熵值,就是体系混乱度的量度,熵值愈高,混乱度愈大。

体系内物质微观粒子的混乱度是与物质的聚集状态有关的。在绝对零度时,理想晶体内分子的热运动可认为完全停止,物质微观粒子处于完全整齐有序的情况。热力学中规定:在绝对零度时,任何纯净的完整晶态物质的熵等于零。即 $S(0\text{ K})=0$,以此为标准来确定其他温度下的熵值,此熵值称规定熵,也称绝对熵。

在标准状态(101.325 kPa)下,单位物质的量的纯物质的规定熵叫做该物质的标准摩尔熵,以 $S_{\text{m}}^{\ominus}$ 表示,常用单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。若选定温度是 298.15 K,可表示为 $S_{\text{m}}^{\ominus}(298.15\text{ K})$ 。物质的 $S_{\text{m}}^{\ominus}(298.15\text{ K})$ 可以从手册或书后附表查到,物质的 $S_{\text{m}}^{\ominus}(298.15\text{ K})$ 与物质的 $\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(298.15\text{ K})$ 不同,任何单质的 $S_{\text{m}}^{\ominus}(298.15\text{ K})$ 都不等于零。

由于物质的熵值是物质微粒混乱度的量度,所以,物质熵值大小一般有如下的规律性:

(1) 同种物质气态熵值高于液态,液态熵值高于固态,即

$$S_{\text{气}} > S_{\text{液}} > S_{\text{固}}$$

(2) 混合物或溶液的熵值大于纯物质的熵值,即

$$S_{\text{混合物}} > S_{\text{纯物质}}$$

(3) 简单分子的熵值小于复杂分子的熵值,例如

$$S_{\text{CH}_4} < S_{\text{C}_2\text{H}_6} < S_{\text{C}_3\text{H}_8} < S_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$$

(4) 物质在高温时的熵值大于低温时的熵值。

(5) 物质在高压时的熵值小于低压时的熵值(对固、液体影响较小,对气体影响较大)。

2. 熵变

熵是状态函数,反应或过程的熵变 ΔS ,只跟始态与终态有关,故

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (1-10)$$

在标准状态下,化学反应的摩尔熵变就等于生成物的标准熵之和减去反应物的标准熵

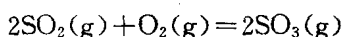
之和,即

$$\Delta_r S_m^\circ(298.15\text{ K}) = \sum \{\nu_i S_m^\circ(298.15\text{ K})\}_{\text{生成物}} - \sum \{\nu_i S_m^\circ(298.15\text{ K})\}_{\text{反应物}} \quad (1-11)$$

若化学反应方程式为:

$$\begin{aligned} aA + bB &= gG + dD \\ \Delta_r S_m^\circ(298.15\text{ K}) &= \{gS_m^\circ(G, 298.15\text{ K}) + dS_m^\circ(D, 298.15\text{ K})\} \\ &\quad - \{aS_m^\circ(A, 298.15\text{ K}) + bS_m^\circ(B, 298.15\text{ K})\} \end{aligned} \quad (1-12)$$

例题 1-2 计算下列反应在 298 K 时的熵变:



解 查表可知:

$$\begin{array}{cccc} 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) & = & 2\text{SO}_3(\text{g}) & \\ S_m^\circ(298.15\text{ K}): & 248.1 & 205.03 & 256.6 \\ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) & & & \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\circ(298.15\text{ K}) &= \sum \{\nu_i S_m^\circ(298.15\text{ K})\}_{\text{生成物}} - \sum \{\nu_i S_m^\circ(298.15\text{ K})\}_{\text{反应物}} \\ &= (2 \times 256.6) - [(2 \times 248.1) + 205.03] \\ &= -188.0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \end{aligned}$$

例题 1-3 已知:

$$\begin{array}{cccc} \text{CaCO}_3(\text{s}) & \longrightarrow & \text{CaO}(\text{s}) & + \text{CO}_2(\text{g}) \\ \Delta_r H_m^\circ(298.15\text{ K}): & -1206.9 & -635.6 & -393.5 \\ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) & & & \\ S_m^\circ(298.15\text{ K}): & 92.9 & 40.0 & 213.6 \\ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) & & & \end{array}$$

计算此反应的 $\Delta_r H_m^\circ(298.15\text{ K})$ 和 $\Delta_r S_m^\circ(298.15\text{ K})$ 。

解

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ(298.15\text{ K}) &= [(-635.6) + (-393.5)] - (-1206.9) \\ &= 177.8 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \Delta_r S_m^\circ(298.15\text{ K}) &= (40.0 + 213.6) - 92.9 \\ &= 160.7 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \end{aligned}$$

从计算结果来看, CaCO_3 的分解是既吸热又是个混乱度增大的反应。吸热会使体系能量升高, 不利于反应进行; 混乱度增大却有利于反应的进行。这表明, 对此反应的进行, 焓变所起的作用即焓效应, 与熵变所起的作用即熵效应是相反的。这样的反应其反应方向如何判断呢? 事实告诉我们, 在常温下 CaCO_3 的分解反应是不能进行的, 而达到一定高温时反应却能自发进行, 这说明判断反应方向时还应考虑到温度条件。

1.2.2 Gibbs 函数与 Gibbs 函数变

1. Gibbs 函数及判断反应自发性的依据

综合上述判断物理及化学变化过程的几方面因素, 1876 年, 美国科学家吉布斯(J. W.

Gibbs)提出了一个新的热力学函数即 Gibbs 函数,用符号“G”来表示,并定义

$$G = H - TS \quad (1-13)$$

由于 G 是由 H 、 T 、 S 几个状态函数组合而成,所以 G 也是状态函数。判断恒温、恒压下化学反应方向的标准是 Gibbs 函数的变化值,简称 Gibbs 函数变:

$$\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S \quad (1-14)$$

这一公式常称 Gibbs 公式,它综合反映了影响反应方向的焓效应和熵效应,并考虑到了体系所处的温度条件。

利用 Gibbs 函数变判断反应方向的依据就是:

$$\Delta G < 0 \quad \text{反应正向自发进行}$$

$$\Delta G > 0 \quad \text{反应逆向自发进行}$$

$$\Delta G = 0 \quad \text{反应处于平衡状态}$$

ΔG 是焓变与熵变综合效应的体现,可有四种变化情况,见表 1-1。

表 1-1 定压下一般反应的几种情况

反 应	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	(正)反应的自发性
① $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$	-	+	-	自发
② $\text{CO}(\text{g}) = \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	+	-	+	非自发
③ $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	+	+	升高至某一温度时由正值变负值	升高温度,有利于反应自发进行
④ $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$	-	-	降低至某一温度时,由正值变负值	降低温度,有利于反应自发进行

上表中①、②两种情况,焓效应与熵效应一致,温度不起决定性作用;③、④两种情况,焓效应与熵效应相反,温度起决定 ΔG 是正值还是负值的作用。

2. 反应的标准摩尔 Gibbs 函数变

对状态函数 G 而言,仍有如下关系式:

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

但是,物质的 Gibbs 函数 G ,与物质的焓 H 一样,其绝对值也是无法测定的。为此,热力学上也规定标准状态下指定单质的相对 Gibbs 函数为零。

(1) 标准摩尔生成 Gibbs 函数 $\Delta_f G_m^\circ(298.15 \text{ K})$:

在标准状态下,由指定单质生成单位物质数量的纯物质的 Gibbs 函数变,就称作该物质的标准摩尔生成 Gibbs 函数,用符号 $\Delta_f G_m^\circ$ 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通常选定温度为 298.15 K,可表示为 $\Delta_f G_m^\circ(298.15 \text{ K})$ 。

化学反应的标准摩尔 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m^\circ(298.15 \text{ K})$,就等于生成物的 $\Delta_f G_m^\circ(298.15 \text{ K})$ 之和,减去反应物的 $\Delta_f G_m^\circ(298.15 \text{ K})$ 之和,即

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\circ(298.15 \text{ K}) = & \sum \{\nu_i \Delta_f G_m^\circ(298.15 \text{ K})\}_{\text{生成物}} \\ & - \sum \{\nu_i \Delta_f G_m^\circ(298.15 \text{ K})\}_{\text{反应物}} \end{aligned} \quad (1-15)$$