

高等学校教材



普通化学简明教程

● 李聚源 张耀君 主编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

普通化学简明教程

李聚源 张耀君 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

普通化学简明教程/李聚源, 张耀君主编. —北京:
化学工业出版社, 2005. 6
高等学校教材
ISBN 7-5025-7235-X

I. 普… II. ①李…②张… III. 普通化学-高等
学校-教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 063176 号

高等学校教材

普通化学简明教程

李聚源 张耀君 主编

责任编辑: 何曙霓 宋林青

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 插页 1 字数 382 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7235-X

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

本书是教育部“面向 21 世纪高等工程教育教学内容和课程体系改革计划”(子项目编号: GJ 960103—6) 及中国石油天然气集团公司“面向 21 世纪教学改革项目”(项目编号 SJ 9530) 课题的研究成果之一。

众所周知, 人类历史发展的长河中, 化学始终处于先导和基石的地位。特别是当代世界的科学技术、工业、农业、现代国防以及人们的日常生活, 哪一样都离不开化学。现代文明的三大支柱: 信息、材料和能源, 无一不涉及到化学问题。随着人类跨入 21 世纪, 化学学科与其他学科的相互渗透和融合日趋明显。化学以其整个学科进入生命、材料、环境等领域, 和其他自然科学一起去解决当代科技发展过程中的重大问题和工程设计中的关键技术问题。因此, 化学的基本理论和知识已经成为当代大学生科学文化素质教育不可缺少的重要组成部分。1988 年, 联合国教科文组织提出: “数学、物理、化学、生物是一切学科的基础, 也是进行科学、工程技术、医学、农业和其他科技专业教育的基础。”显而易见, 化学已经成为一门满足人类社会需要的“实用性、创造性的中心科学”。成为当代大学生必修的一门重要基础课。

作为非化学化工类的工科大学一年级课程, “化学基本原理”经过了多年的教学改革和实践, 深感应当以激发学生主动学习化学的主动性为宗旨, 以全面提高学生的科学素质和创新能力为重点。优化重组教学内容, 突出工科特色, 丰富时代气息。因此, 参照教育部“工科普通化学课程教学指导小组”2000 年 6 月颁布的“工科《普通化学》教学基本内容框架”, 我们对《化学基本原理》一书进行了全面修订, 并更名为“普通化学简明教程”。

本书力求体现以下特点:

(1) 遵照把教学主动权交给教师, 把学习主动权交给学生的教改思想, 适应当前教学学时较少的实际, 采取精讲、少讲, 突出重点, 突出基础理论的启发式教学原则, 留给学生更多的学习空间, 让学生通过自学、课堂讨论等多种形式, 达到事半功倍的学习效果。

(2) 教材体系和内容上力求保持学科的系统性和完整性, 更要把重点放在突出化学原理和化学知识的应用, 加强化学学科与工程技术的相互渗透、相互联系和相互融合。

(3) 教材内容应重视对学生科学思维方法的培养。通过介绍化学发展史, 引导学生初步掌握科学思维和科学研究的方法。还应重视对学生理论联系实际及实际问题能力的培养, 逐步培养学生的创新能力, 全面提高人才素质, 使学生的知识

结构和能力结构得到整体优化。

(4) 为了适应科学技术及教育的发展, 加强教材内容知识更新, 理顺化学学科的量制体系, 本书采用 SI 和我国的法定计量单位, 尤其是认真贯彻 GB 3201.8—93《物理化学与分子物理学的量和单位》, 对有些引入的数据、图表作相关的说明。

(5) 为方便学生自学自检, 在书末增加了“典型习题示范解题”, 以期盼这些内容成为学生的良师益友。

本书的编写得到了西安石油大学石油工程学院、资源工程学院、化学化工学院及校教务处的关心和支持。西安交通大学何培之教授对本书给予了热情的关怀和指导, 陕西师范大学钱博教授审阅了全书。教材供应中心及西北工业大学为本书的出版提供了帮助。尤其是化学工业出版社教材出版中心对本书的出版提供了极大的支持, 在此一并表示衷心的感谢。

本书由李聚源、张耀君共同编写, 由李聚源统稿。李华锋负责文稿的校对及部分内容的打印。

由于编者水平所限, 书中的缺点、错误和不足之处, 敬请读者批评指正。

编 者

2005 年 5 月于西安

目 录

第 1 章 化学热力学基础	1
1.1 化学热力学基本概念	1
1.1.1 系统与环境	1
1.1.2 状态和状态函数	2
1.1.3 标准态和平衡态	3
1.1.4 热、功和热力学能	4
1.2 化学反应的热效应和焓变	6
1.2.1 恒容热效应和恒压热效应	6
1.2.2 热化学方程式	7
1.2.3 盖斯 (Г. И. Гесс) 定律	8
1.2.4 热力学第一定律	10
1.2.5 焓和焓变	10
1.2.6 标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$) 和反应的标准摩尔焓变 ($\Delta_r H_m^\ominus$)	11
1.3 化学反应方向的判断	13
1.3.1 自发过程和焓变	13
1.3.2 熵和熵变	14
1.3.3 反应的吉布斯函数变 ($\Delta_r G$)	17
1.3.4 $\Delta_r G$ 和 $\Delta_r G^\ominus$ 的关系——热力学等温方程式	18
1.3.5 标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G^\ominus$ 、标准摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G^\ominus$ 及其应用	19
1.3.6 耦合反应及其在无机化学中的应用	21
复习题与习题	24
第 2 章 化学动力学初步	26
2.1 化学反应速率和反应进度	27
2.1.1 化学反应速率	27
2.1.2 反应进度	27
2.1.3 转化速率 J	28
2.2 化学反应速率理论简介	29
2.2.1 碰撞理论	29
2.2.2 过渡状态理论	29
2.3 影响化学反应速率的因素	30

2.3.1 浓度对反应速率的影响	30
2.3.2 温度对反应速率的影响	32
2.3.3 催化剂对反应速率的影响	33
2.3.4 反应物之间接触情况对反应速率的影响	35
2.4 链反应和光化学反应	36
2.4.1 链反应	36
2.4.2 光化学反应	37
2.4.3 臭氧层的光化学反应	38
复习题与习题	40
第3章 化学平衡	42
3.1 化学平衡与标准平衡常数 $K^\ominus$	42
3.1.1 标准平衡常数 $K^\ominus$	42
3.1.2 标准平衡常数与温度的关系	44
3.1.3 多重平衡规则	44
3.2 标准平衡常数的有关计算	45
3.3 化学平衡的移动	46
3.3.1 浓度对化学平衡的影响	46
3.3.2 压力对化学平衡的影响	48
3.3.3 温度对化学平衡的影响	48
复习题与习题	50
第4章 溶液及水溶液中的离子平衡	52
4.1 难挥发非电解质稀溶液的依数性	53
4.1.1 蒸气压下降	53
4.1.2 沸点升高和凝固点下降	53
4.1.3 渗透压	55
4.2 酸碱理论简介	57
4.2.1 酸碱质子理论	58
4.2.2 路易斯 (G. N. Lewis) 酸碱理论	60
4.2.3 软硬酸碱理论	61
4.3 水溶液中的单相离子平衡	61
4.3.1 一元弱酸的解离平衡及其 pH 值的计算	62
4.3.2 多元弱酸的解离平衡及其 pH 值的计算	63
4.3.3 共轭酸碱的 K_a 与 K_b 的关系	64
4.3.4 缓冲溶液	66
4.4 难溶电解质的多相离子平衡	68
4.4.1 溶度积常数和溶解度	68
4.4.2 溶度积规则	69
4.4.3 沉淀的生成	70

4.4.4 沉淀的溶解·····	71
4.5 表面活性剂的结构、性能和应用·····	72
4.5.1 表面张力与表面活性剂·····	72
4.5.2 表面活性剂的分类·····	73
4.5.3 表面活性剂的功能·····	74
4.5.4 表面活性剂的应用·····	75
复习题与习题·····	77
第5章 电化学原理及其应用 ·····	79
5.1 氧化还原反应及其方程式的配平·····	80
5.1.1 氧化数·····	80
5.1.2 半反应和氧化还原反应·····	80
5.1.3 用离子-电子法配平半反应和氧化还原反应·····	80
5.2 原电池与电极电势·····	82
5.2.1 原电池·····	82
5.2.2 电极电势·····	84
5.2.3 Nernst 方程及其应用·····	87
5.2.4 电极电势的应用·····	91
5.3 电解·····	96
5.3.1 分解电压与超电压·····	97
5.3.2 电解产物的判断规律·····	98
5.4 金属的腐蚀与防腐·····	100
5.4.1 腐蚀的分类·····	100
5.4.2 腐蚀的防止·····	102
复习题与习题·····	103
第6章 原子结构与周期系 ·····	105
6.1 原子结构的近代理论·····	105
6.1.1 玻尔 (N. Bohr) 原子结构模型·····	105
6.1.2 量子力学的诞生与发展·····	106
6.1.3 波函数与四个量子数·····	108
6.1.4 波函数和电子云的图形描述·····	110
6.2 多电子原子轨道能级和周期系·····	113
6.2.1 多电子原子轨道能级·····	114
6.2.2 核外电子分布和周期系·····	114
复习题与习题·····	125
第7章 化学键与分子结构 ·····	126
7.1 化学键·····	126
7.1.1 离子键·····	126
7.1.2 共价键·····	128

7.1.3 分子的极性与分子的空间构型	132
7.1.4 金属键的能带理论	141
7.2 分子间的相互作用力	144
7.2.1 分子间力	144
7.2.2 氢键	145
复习题与习题	148
第8章 晶体结构	150
8.1 晶体和非晶体的宏观特征	150
8.1.1 晶体的宏观特征	150
8.1.2 非晶体的宏观特征	151
8.2 晶体的微观结构及其类型	152
8.2.1 晶体的微观结构	152
8.2.2 晶体的类型	155
8.3 晶体的缺陷与非整比化合物	160
8.3.1 晶体的缺陷	160
8.3.2 非整比化合物	161
复习题与习题	163
第9章 配位化合物	164
9.1 配合物的定义、组成和命名	164
9.1.1 配合物的定义和组成	164
9.1.2 配合物化学式的书写与命名	166
9.2 配合物的价键理论	168
9.3 配离子的解离平衡及其移动	171
9.3.1 配离子的解离平衡	171
9.3.2 配离子解离平衡的移动	173
9.4 配合物的应用	173
9.4.1 金属的湿法冶金	174
9.4.2 金属的分离和提纯	174
9.4.3 配位催化	174
9.4.4 配合物对人体生命活动的重要意义	174
复习题与习题	175
第10章 重要单质及其化合物	177
10.1 单质	177
10.1.1 单质的物理性质	177
10.1.2 单质的化学性质	181
10.2 中国的丰产元素——稀土元素	184
10.2.1 镧系元素的通性	184
10.2.2 稀土元素的重要化合物	187

10.2.3 稀土元素的制取.....	188
10.2.4 稀土元素的应用.....	189
10.3 重要的无机化合物.....	189
10.3.1 卤化物.....	189
10.3.2 主、副族元素氢氧化物的酸碱性.....	193
10.3.3 含氧酸及其盐的热稳定性.....	195
10.3.4 重要的无机化合物.....	197
10.3.5 选读材料：新型无机材料.....	200
10.3.6 石油化学.....	203
复习题与习题.....	209
附录	211
附录1 中华人民共和国法定计量单位	211
附录2 一些基本物理常数	212
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 摩尔熵的数据	212
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 标准摩尔熵的数据	215
附录5 一些共轭酸碱的解离常数	216
附录6 一些配离子的稳定常数和不稳定常数	216
附录7 一些物质的溶度积 (25℃)	217
附录8 标准电极电势	217
附录9 标准电极电势 (碱性介质)	218
附录10 工科《普通化学》教学基本内容框架	219
典型习题示范解题	223
参考文献	239

第1章 化学热力学基础

本章基本要求

(1) 了解状态、状态函数、标准态、平衡态、热力学能、自发过程、耦合反应、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 等基本概念。

(2) 初步掌握化学反应标准摩尔焓变 ($\Delta_r H_m^\ominus$)、标准熵变 ($\Delta_r S_m^\ominus$) 的计算及其应用。

(3) 初步掌握化学反应的标准吉布斯函数变 ($\Delta_r G_m^\ominus$) 的近似计算, 能应用 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 判断反应进行的方向。熟悉热力学等温方程式。

在当今的世界上, 大部分能量来源于煤、石油和天然气的燃烧反应。随着社会发展对能源的需求, 人们正致力于寻找新的能源。一般来说, 从新能源物质获取能量, 依然要靠它们的化学反应。所以, 研究化学反应中的能量转化及其规律, 具有十分重要的意义。

物质发生化学反应时, 化学键的性质和数目就会发生变化; 当物质的聚集状态发生转变时, 质点间的相互作用力也会发生变化。因此, 伴随着这些过程的进行, 将会有热量的吸收或放出, 这种热叫做反应的热效应, 简称热效应或反应热。研究与热效应有关的状态变化及能量转化规律的学科称为热力学。它的基础是热力学第一定律和第二定律。热力学第一定律是英国科学家焦耳 (J. P. Joule) 在 1840~1848 年间建立的。热力学第二定律是由开尔文 (Lord Kelvin) 和克劳修斯 (R. J. E. Clausius) 于 1848 年和 1850 年先后建立的。这两个定律组成了一个严密、理想的热力学体系。将热力学的基本原理应用于化学变化及与化学变化有关的物理变化, 就形成了热力学的一个重要分支——化学热力学。

为了便于应用热力学的基本原理来研究化学反应中的能量转化规律, 首先介绍化学热力学的常用基本术语。

1.1 化学热力学基本概念

1.1.1 系统与环境

任何物质总是和它周围的其他物质相联系着, 为了科学研究的需要, 尤其是在

考虑热化学方面的内容时，必须规定待研究物质的范围，而将它与周围的物质隔离开来，这种被研究的对象叫做系统（或体系），系统之外的周围物质叫做环境。

例如，研究锌粉与硫酸铜溶液在烧杯中的反应，通常把锌与硫酸铜溶液作为系统，而把溶液以外的周围物质如烧杯、溶液上方的空气等作为环境。总之，这种规定是人为的，是为了研究问题的方便而确定的。

系统与环境之间可以发生物质和能量的交换，根据它们的交换情况可以把系统分为三种类型。

(1) 敞开系统 (open system) 系统与环境之间既有物质交换，又有能量交换。

(2) 封闭系统 (closed system) 系统与环境仅有能量的交换，但不能有物质的交换。

(3) 隔离系统 (isolated system) 又称孤立系统，系统与环境之间既不能发生物质交换，也不能发生能量交换。

一般常压下的化工反应就是一种敞开系统。

系统中具有完全相同的物理性质和化学性质的均匀部分称为“相”。这里所谓的“均匀”是指其分散度达到分子或离子大小的数量级。例如一杯硫酸铜溶液，系统仅指溶液而言，就是一个相，这样的系统即称为单相系统；系统中如果还包括溶液上方的水蒸气和空气，则为两个相，显然，不同的相之间有明确的“界面”；如果再向硫酸铜溶液中加入氢氧化钠溶液，使之生成氢氧化铜沉淀，则系统就包括三个相。两个或两个以上的相的系统又称为多相系统。

应当注意，相与态是两个不同的概念，“态”是指物质宏观的聚集状态，物质的态一般分为气态、液态和固态。对“相”来说，通常任何气体均能无限混合，因此系统无论有多少种气体都只为一个气相，汽油和水虽同为液态，但不能互溶而分层，因此为两相系统。

1.1.2 状态和状态函数

系统的状态 (state) 是系统所有宏观性质的综合表现。所谓“宏观性质”是指温度 (T)、压力 (p)、体积 (V)、物质的量 (n)、密度 (ρ)、黏度 (η) 等，本章下面将要介绍的热力学能 (U)、焓 (H)、熵 (S)、吉布斯函数 (G) 也均为系统的宏观性质。当这些性质不随时间的变化而改变时，系统就处于一定的状态。所以我们又把描述系统状态的这些物理量称之为状态函数 (state function)。如温度 (T)、压力 (p)、体积 (V)、物质的量 (n) 都是状态函数。对于理想气体来说， T 、 p 、 V 、 n 四个物理量有如下函数关系：

$$pV=nRT$$

式中，摩尔气体常数 $R=8.314\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $8.314\text{kPa}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在与能量有关的计算中， $R=8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

状态函数具有如下特性：系统状态发生变化时，状态函数的改变量只与系统的始态和终态有关，而与系统状态变化的途径无关。

例如：某理想气体由始态 ($p_1 = 4 \times 10^2 \text{ kPa}$, $V_1 = 1 \times 10^2 \text{ dm}^3$) 经一等温过程变为终态 ($p_2 = 1 \times 10^2 \text{ kPa}$, $V_2 = 4 \times 10^2 \text{ dm}^3$) 用两种途径来实现，如图 1.1 所示。

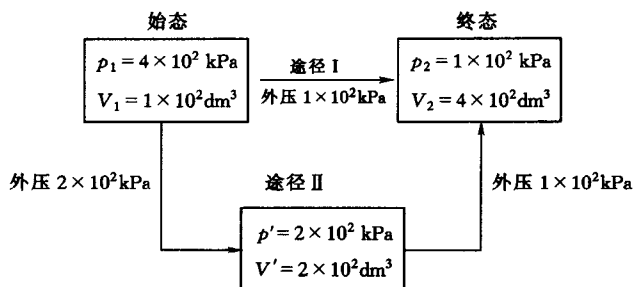


图 1.1 理想气体的等温过程

显然，途径 I 和途径 II 状态函数 ΔV 的改变量是相同的：

$$\Delta V_{\text{I}} = V_2 - V_1 = 3 \times 10^2 \text{ dm}^3$$

$$\Delta V_{\text{II}} = (V' - V_1) + (V_2 - V') = 3 \times 10^2 \text{ dm}^3$$

即 $\Delta V_{\text{I}} = \Delta V_{\text{II}}$ ，同理， $\Delta p_{\text{I}} = \Delta p_{\text{II}}$ ，因此， p 、 V 均是状态函数。

在讨论热力学时，系统的宏观性质、状态性质、热力学性质、状态函数等基本上是描述同一事物的不同名称，可以将它们看作同义词，它们都是系统自身的属性。

1.1.3 标准态和平衡态

1.1.3.1 标准态

热力学函数 U 、 H 和 G 、 S 等均为状态函数。不同的系统或同一系统的不同状态，都应有一个不同的数值，而它们的绝对值又是无法确定的。为了比较它们的相对值，需要规定一个状态作为比较的标准（正如人们选择 0°C 和压力为 101.325 kPa 的海平面作为高度的零点一样，只要合理并能为大家所接受就可以）。根据国际上的共识以及我国的国家标准，现在规定，所谓标准状态（standard state）是在温度 T K 和标准压力 $p^\ominus$ (100 kPa) 下的该物质的状态，简称标准态[●]。

纯理想气体（指加压降温不液化的气体）的标准态是指该气体处于标准压力 $p^\ominus$ (100 kPa) 下的状态。混合理想气体中任一组分的标准态是指该气体组分的分压力为 $p^\ominus$ 的状态。

纯液体（或纯固体）物质的标准态就是指标准压力 $p^\ominus$ 下的纯液体（或纯固体）。

● IUPAC 于 1982 年建议热力学数据中将标准压力由传统的 1 atm (101.325 kPa) 改为 100 kPa （需注意的是通常的标准条件仍是 101.325 kPa ，而 atm 为 SI 已废除了的单位符号）。这一规定得到了国际的认同，我国于 1993 年公布国家标准 (GB 3100—3102—93) 采用了这种规定。

标准状态不同于标准状况 (standard condition)，后者指 101.325 kPa 和 273.15 K 时的情况。

对于溶液而言, 溶质 B 的标准态是指在标准压力 $p^\ominus$ 和标准质量摩尔浓度 $m^\ominus$ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 时的状态。

应当注意的是, 在规定标准态时只规定压力为 $p^\ominus$ (100kPa), 而没有指定温度。IUPAC (国际纯粹与应用化学联合会) 推荐选择 298.15K 作为参考温度。所以, 通常从手册或专著上查到的热力学数据大多是 298.15K 时的数据。

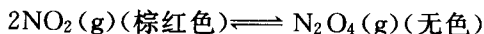
标准态的符号 $\ominus$ 加注在热力学函数的右上角。

标准压力的选择经历了不同的变迁, 最初选择 1atm, SI 制改为 101.325kPa, 现在根据 ISO (国际标准化协会) 的标准, 我国规定标准压力为 100kPa。

系统处于标准状态也称为系统处于标准条件。

1.1.3.2 平衡态

对于一个可逆反应来讲, 在一定温度和密闭条件下, 当正反应和逆反应的速率相等时, 表示系统达到了热力学平衡状态。例如, 在一定温度下, 将一定量的棕红色气体 NO_2 装入一个具有固定体积的密闭容器中时将发生下列反应:



反应开始时, NO_2 以较快的速率生成 N_2O_4 (g) (正反应), 随着容器中 N_2O_4 的累积, N_2O_4 分解为 NO_2 (逆反应) 的速率逐渐增大。当正反应速率和逆反应速率相等时, 系统内 NO_2 和 N_2O_4 的分压 (或浓度) 便维持一定, 不再随时间的改变而变化, 此时该系统即达到了热力学的平衡状态, 简称处于化学平衡 (chemical equilibrium)。

化学平衡有如下两个特征。

(1) 化学平衡是一种动态平衡 当上述反应达到平衡时, 从表面上看, 似乎反应已经停止, 实际上, NO_2 气体分子的化合和 N_2O_4 气体分子的分解仍在以相同的速率进行。故称这种 (气) 相平衡也是一种动态平衡。

(2) 化学平衡是相对的, 同时又是有条件的 一旦维持平衡的条件发生了变化 (例如温度、压力的改变), 系统的宏观性质和物质的组成都将发生变化。原来的平衡将被破坏, 而代之以新的平衡。例如, 改变 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ (放热反应) 平衡系统的温度, 就会出现一个新的平衡, 这从系统中 NO_2 气体棕红色的深浅变化很容易观察到平衡的移动和新的平衡出现。

1.1.4 热、功和热力学能

1.1.4.1 热 (q) 和功 (W)

热和功是系统状态变化时与环境进行能量转换或传递的两种不同形式, 都与变化的途径有关。系统在抵抗外压时体积发生变化而引起的功称为体积功。体积功的符号用 W 表示, 系统所做的体积功按下式计算

$$W = -p_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

例如, 图 1.1 中两种途径所做的体积功为

途径 I 所做的体积功为

$$W_{\text{I}} = -p \cdot \Delta V = -(1 \times 10^2 \text{ kPa} \times 3 \times 10^2 \text{ dm}^3) = -3 \times 10^4 \text{ J}$$

途径 II 所做的体积功为

$$W_{\text{II}} = -(2 \times 10^2 \text{ kPa} \times 1 \times 10^2 \text{ dm}^3 + 1 \times 10^2 \text{ kPa} \times 2 \times 10^2 \text{ dm}^3) = -4 \times 10^4 \text{ J}$$

$$|W_{\text{II}}| > |W_{\text{I}}|$$

所以, 功不是状态函数, 它与变化途径有关。热力学规定: 当系统膨胀时, $\Delta V > 0$, $W < 0$, 表示系统对环境作功; 当系统被压缩时, $\Delta V < 0$, $W > 0$, 表示环境对系统作功。功的 SI 单位是焦耳 (J)。

在计算体积功时, 还必须弄清楚 $p_{\text{外}}$ 与 V 的涵义, $p_{\text{外}}$ 是环境的压力, 不是系统的性质, V 是系统的体积, 而 $p_{\text{外}}$ 与 V 的关系随过程的不同而不同, 下面简述几种情况。

(1) 等容过程 系统的体积恒定不变, 即过程的每一步都有 $\Delta V = 0$, 所以

$$W = -p_{\text{外}} \cdot \Delta V = 0$$

(2) 等压过程 $p_{\text{外}}$ 始终保持不变 所以

$$W = -p_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

【例 1.1】 2mol 水在 100°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 条件下, 等温等压汽化为水蒸气, 计算该过程的功 (已知水在 100°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时的密度为 $958.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。水蒸气视为理想气体)。

解: 这是一个等压过程, 设液态水的体积为 V_1 , 水蒸气的体积为 V_g

$$W = -p_{\text{外}} \cdot (V_g - V_1)$$

$$= -(1.013 \times 10^5 \text{ Pa})$$

$$\times \left\{ \frac{(2 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (373.2 \text{ K})}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} - \frac{(2 \text{ mol}) \times (0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})}{958.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \right\}$$

$$= -6201.76 \text{ J} = -6.202 \text{ kJ}$$

因为 $V_g > V_1$, 可以忽略液态水的体积 V_1 , 从而近似计算得

$$W = -p_{\text{外}} \cdot \Delta V = \Delta nRT \approx nRT$$

$$= -(2 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (373.2 \text{ K})$$

$$= -6.204 \text{ kJ}$$

热也不是状态函数。例如, 金属锌与稀硫酸反应:



在相同的始态和终态, 可以通过两种途径来实现这个变化。途径 I 是将锌片直接插入稀硫酸溶液中, 这时可测量到溶液的温度显著上升。途径 II 是将锌片与石墨碳棒相连, 将石墨碳棒插入稀硫酸溶液中, 这时发生的变化是相同的, 但溶液的温度基本不变。这表明, 途径 I 与途径 II 放出的热量不同。原因是途径 II 对环境作了电功, 放出的热量较少。所以, 热也不是状态函数, 它与变化的途径有关。热量的符号为 q , 热力学规定, 系统吸热, q 为正值; 系统放热, q 为负值。热的 SI 单位为焦耳 (J)。

1.1.4.2 热力学能 (U)

热力学能是系统内部各种形式的能量总和, 用符号 U 表示。系统内各种物质

的微观粒子不停地运动和相互作用是热力学能的内因，它包括系统内各种物质的分子

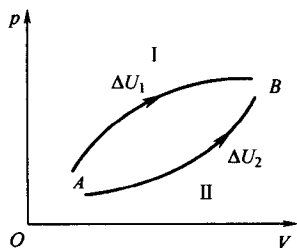


图 1.2 热力学能的变化

子或原子的势能、振动能、转动能、平动能、电子的动能以及核能等。虽然热力学能的绝对值现在尚无法求得，但系统的状态一经确定，热力学能必有一个确定值。因此，热力学能是状态函数。热力学能的改变量 ΔU 只取决于系统的始态和终态，而与系统状态变化的途径无关。可以这样证明，假设体系从状态 A 变到状态 B，有 I 和 II 两条途径，如图 1.2，必然有 $\Delta U_I = \Delta U_{II}$ 。如果二者不等的话，设 $\Delta U_I > \Delta U_{II}$ ，我们让系统沿途径 I，从 A 到 B，再经途径 II 返回 A，经过一个循环过程就有 $\Delta U_I - \Delta U_{II} > 0$ 。这意味着系统完全复原，而环境却可以凭空得到一份能量。如果这样，把这个系统做工作物质，不断进行循环，就可以制成永动机，人们从长期实践中知道这是不可能的。因此，热力学能是状态函数。热力学能的 SI 单位是焦耳 (J)。

一个循环过程就有 $\Delta U_I - \Delta U_{II} > 0$ 。这意味着系统完全复原，而环境却可以凭空得到一份能量。如果这样，把这个系统做工作物质，不断进行循环，就可以制成永动机，人们从长期实践中知道这是不可能的。因此，热力学能是状态函数。热力学能的 SI 单位是焦耳 (J)。

1.2 化学反应的热效应和焓变

1.2.1 恒容热效应和恒压热效应

热效应的实际测定通常是在量热计中进行的，图 1.3 是测定物质燃烧热的装置，称为弹式量热计 (bomb calorimeter)。测定反应热时，将已知质量的反应物 [固态或液态，若需通入氧气使之燃烧，应按说明充氧至 $(15 \sim 20) \times 100 \text{ kPa}$] 全部装入钢弹内，密封后放入钢制容器内，然后给此钢制容器内加入足够的已知质量的水，将钢弹淹没在水中，并与环境绝热，开动搅拌器，使容器内水温趋于平衡。准确测定系统的起始温度 T_1 后，用电火花引发反应，反应放出的热能使系统的温度升高，温度计所示的最高读数即为系统的终态温度 T_2 。

弹式量热计所吸收的热包括两部分：一部分是被加入的水所吸收的，另一部分是钢弹及内部物质和金属容器 (令其总热容为 C_b) 等所吸收的。可按下式计算：

$$\begin{aligned} q(\text{H}_2\text{O}) &= c(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T \\ &= C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T \\ q_b &= C_b \cdot \Delta T \end{aligned} \quad (1.1)$$

式中， $c(\text{H}_2\text{O})$ 表示水的比热容，定义是热容除以质量，即 $C/m = c$ ，SI 单位为 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，常用单位为 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，如水的比热容 $c(\text{H}_2\text{O}) = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

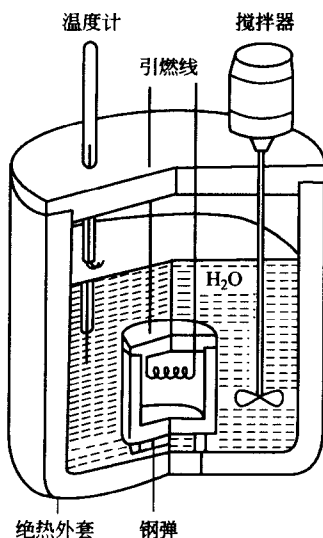


图 1.3 弹式量热计

$\text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$m(\text{H}_2\text{O})$ 表示水的质量, SI 单位为 g 。

$C(\text{H}_2\text{O})$ 表示水的热容, SI 单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

C_b 表示钢弹组件的热容, SI 单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

ΔT 表示介质水终态温度 T_2 和始态温度 T_1 之差。

显而易见, 反应所放出的热量是这两部分热量之和, 从而可得:

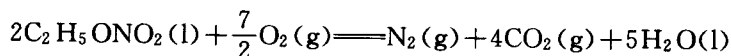
$$q = -\{q(\text{H}_2\text{O}) + q_b\} = -\{C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T + C_b \cdot \Delta T\} = -\sum C \cdot \Delta T \quad (1.2)$$

由于弹式量热计中系统在反应前后的体积不变, 此时测定的反应热为恒容反应热, 可用符号 q_v 表示。如果测定的反应热是在压力不变下测定的, 这个热效应就叫恒压热效应, 以 q_p 表示。

常用燃料如煤、天然气、石油基燃料等的燃烧热均可用此法测得。下面介绍一种火箭燃料硝酸乙酯 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$) 燃烧热的测量。

【例 1.2】 将 0.500g $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2(\text{l})$, 在盛有 1000g H_2O 的弹式量热计的钢弹内 (通入足量氧气) 完全燃烧。系统的热力学温度由 293.18K 上升至 294.94K 。已知钢弹组件在实验条件下的总热容 C_b 为 $648\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算在此条件下硝酸乙酯完全燃烧所放出的热量。

解: 硝酸乙酯在空气或氧气中完全燃烧的反应为:



已知水的 $c(\text{H}_2\text{O}) = 4.18\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 根据式 (1.2), 对于 0.500g $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ 来说

$$\begin{aligned} q &= -\{C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T + C_b \Delta T\} = -\{C(\text{H}_2\text{O}) + C_b\} \Delta T \\ &= -(4.18\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1000\text{g} + 648\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) \times (294.94\text{K} - 293.18\text{K}) \\ &= -8497\text{J} = -8.50\text{kJ} \end{aligned}$$

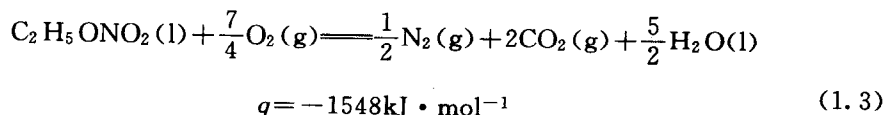
为了采用热力学单位, 即把反应热换算为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 可按下列式换算

$$\begin{aligned} q &= -8.50\text{kJ} / 0.500\text{g} \times 91.07\text{g/mol} \\ &= -1548\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

常用燃料的燃烧反应热可由相应的手册查得。如“SI 化学数据表”[澳] G. H. 艾尔沃德 T. J. V. 芬德利编, 周宁怀译 (高等教育出版社, 1985 年出版)。

1.2.2 热化学方程式

上面硝酸乙酯在弹式量热计内的完全燃烧可用下面的方程式表示



该式表明, 在实验温度和恒容条件下, 1mol 硝酸乙酯完全燃烧时可以放出 1548kJ 的热量。这种表示化学反应与热效应关系的化学方程式叫做热化学方程式。

要提醒的是, 在中学课本里, 是将反应热一起写在方程式里的, 如