



高等院校“十一五”规划教材·公共基础类

新编大学化学

李一龙 / 主编



冶金工业出版社

www.cnmp.com.cn

高等院校“十一五”规划教材·公共基础类

新编大学化学

主 编 李一龙

副主编 刘艳华 胡军英

北 京
冶金工业出版社
2009

内 容 简 介

本书以多年的教学实践为基础,将原有的普通化学、有机化学和物理化学的教学内容融合在一起,并渗透与化学密切相关的环境和材料等社会热点内容,对教材内容作了适当的充实、调整和取舍。本教材共分为10章,包括化学反应的基本原理、溶液与水溶液中的离子平衡、化学热力学基础、化学反应速率、物质结构基础、氧化还原和电化学、单质及无机化合物、高分子化合物、材料与化学、环境与化学等内容。

本书内容通俗易懂,直观精炼,突出实用性、应用性、现代性,既有助于学生学习,又有利于教师教学,适合作为高等院校学生的教材,也可作为化学相关专业学生的自学用书。

图书在版编目(CIP)数据

新编大学化学/李一龙主编. -北京:冶金工业出版社,2009.8
ISBN 978-7-5024-4563-8

I. 新… II. 李… III. 化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第153797号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 刘 源

ISBN 978-7-5024-4563-8

北京天正元印务有限公司印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009年8月第1版,2009年8月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 15.75印张; 371千字; 244页; 1-3000册

29.00元

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

21 世纪是科学技术全面发展的世纪，也是各门学科相互渗透的时代。化学是一门社会迫切需要的中心学科，人们在各种科学研究、生产活动乃至日常生活中，都要时时刻刻地和化学打交道。化学为其他学科的发展和人们的生活提供了必备的物质基础。

化学科学也是一门极具创造性的学科，没有一门其他学科能像化学那样制造出如此众多的新分子、新物质。人类对物质的需求，不论在质量和数量上总是要不断发展的，围绕这个需求的核心基础学科是化学，学习化学有助于培养学生的创造精神。

通过本课程教学活动，可使学生掌握现代化学的基本知识和理论，了解化学科学在发展过程中与其他学科相互交叉渗透的特点，了解化学在工程、生活、社会各重要领域中所起的作用，培养学生正确的科学观、科学的社会观。学生可以通过化学事例认识自然科学与社会科学的相互联系，达到提高科学文化素养、开阔视野的目的。

本书的编写特色有以下两点：

(1) 以现代化学的基本知识和原理为基础，注重与化学密切相关而又被社会特别关注的能源、材料、信息、环境和生命等学科的交叉内容，强调化学与社会(Social)、经济(Economic)、技术(Technological)的联系(SOCET)。

(2) 在保持化学基本理论系统性的同时，重视科技新内容和新发展，追踪学科前沿，力求做到经典与现代并重。

本书由李一龙任主编，刘艳华、胡军英任副主编。

由于编者水平所限，书中如有不足之处敬请使用本书的师生与读者批评指正，以便修订时改进。如读者在使用本书的过程中有其他意见或建议，恳请向编者(bjzhangxf@126.com)踊跃提出宝贵意见。

编 者

目 录

第1章 化学反应的基本原理	1	2.2.2 共轭酸碱概念及其相对强弱	25
1.1 热化学与能量变化	1	2.2.3 酸碱反应的实质	26
1.1.1 基本概念	1	2.2.4 共轭酸碱解离常数及与 $K_{\text{w}}^{\ominus}$ 的关系	27
1.1.2 热力学第一定律	3	2.3 弱酸和弱碱的解离平衡	27
1.1.3 化学反应的热效应和焓	3	2.3.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡	27
1.1.4 化学反应的标准摩尔焓变	4	2.3.2 多元弱酸、弱碱的解离平衡	29
1.2 化学反应进行的方向和吉布斯函数变	6	2.4 缓冲溶液	30
1.2.1 自发反应与焓变和熵变	6	2.4.1 同离子效应	30
1.2.2 物质的标准摩尔熵	6	2.4.2 缓冲溶液	31
1.2.3 反应的标准摩尔熵变的计算	7	2.4.3 缓冲溶液的 pH 值计算	31
1.2.4 反应自发性的判断和吉布斯函数变	7	2.4.4 缓冲溶液的配制	32
1.2.5 反应的标准摩尔吉布斯函数变的计算	8	2.5 酸碱滴定分析法	33
1.2.6 恒压下温度对反应自发性的影响	10	2.5.1 酸碱指示剂的变色范围	34
1.2.7 反应的耦合	11	2.5.2 酸碱滴定曲线	35
1.3 化学反应进行的程度和化学平衡	12	2.5.3 酸碱滴定法的应用	38
1.3.1 化学平衡和平衡常数	12	2.6 沉淀-溶解平衡	40
1.3.2 化学平衡的移动	15	2.6.1 标准溶度积	40
1.4 化学反应进行的快慢和反应速率	15	2.6.2 溶度积和溶解度之间的换算	40
1.4.1 化学反应速率	16	2.6.3 溶度积规则	41
1.4.2 浓度对化学反应速率的影响	16	2.6.4 同离子效应	42
1.4.3 温度对化学反应速率的影响	19	2.6.5 溶液的 pH 值对沉淀-溶解平衡的影响	43
习题	20	2.6.6 分步沉淀	44
第2章 溶液与水溶液中的离子平衡	21	2.6.7 难溶电解质的转化	45
2.1 溶液的通性	21	2.7 重量分析法	46
2.1.1 非电解质稀溶液的通性	21	2.7.1 重量分析法的分析过程	46
2.1.2 电解质溶液的通性	24	2.7.2 沉淀条件的选择	47
2.2 酸碱质子理论	25	2.8 多相离子平衡与溶度积	47
2.2.1 质子酸、质子碱的定义	25	2.8.1 溶度积	47
		2.8.2 多相离子平衡移动	49
		习题	53

第3章 化学热力学基础	56	4.3.2 简单级数反应速率方程的 确定	97
3.1 热力学第一定律	56	4.3.3 典型的复合反应	99
3.1.1 热和功	56	4.4 催化反应	103
3.1.2 可逆过程与功	58	4.4.1 催化剂和催化反应	103
3.1.3 热力学能	59	4.4.2 催化反应的一般机理	104
3.1.4 热力学第一定律	60	4.4.3 催化剂的特性	105
3.2 热化学概论	61	习题	105
3.2.1 反应进度	61	第5章 物质结构基础	108
3.2.2 等压反应热和等容反应热	62	5.1 原子结构理论的发展	108
3.2.3 标准状态	64	5.2 化学键和分子结构	109
3.2.4 热化学方程式	64	5.2.1 离子键	109
3.2.5 盖斯定律	65	5.2.2 金属键	110
3.2.6 热效应与温度的关系	65	5.2.3 共价键	110
3.3 热力学第二定律	67	5.3 分子间作用力和氢键	120
3.3.1 自发过程的不可逆性	67	5.4 晶体结构	123
3.3.2 热力学第二定律	68	5.4.1 离子晶体	123
3.4 能源与化学	69	5.4.2 原子晶体	125
3.4.1 能源概述	69	5.4.3 分子晶体	125
3.4.2 煤、石油、天然气、氢能和燃料 电池	70	5.4.4 金属晶体	126
3.4.3 理想能源——太阳能	74	5.4.5 过渡型晶体	126
3.5 化学平衡	76	习题	127
3.5.1 化学平衡的概念	76	第6章 氧化还原和电化学	129
3.5.2 化学平衡常数	77	6.1 氧化还原反应及滴定法	129
3.5.3 转化率	79	6.1.1 氧化数	129
3.5.4 化学平衡的移动	79	6.1.2 氧化与还原	129
习题	81	6.1.3 氧化还原反应方程式的 配平	130
第4章 化学反应速率	83	6.1.4 氧化还原滴定法	131
4.1 化学反应速率表示方法及基本 理论	83	6.2 原电池和电极电势	136
4.1.1 化学反应速率的定义及表示 方法	83	6.2.1 原电池	136
4.1.2 反应速率的实验测定	84	6.2.2 原电池的电动势和电极 电势	138
4.1.3 反应历程和基元反应	85	6.2.3 标准电极电势	139
4.1.4 化学反应速率理论	86	6.3 电极电势的应用	141
4.2 影响化学反应速率的因素	88	6.3.1 判断氧化剂和还原剂的 强弱	141
4.2.1 浓度对化学反应速率的 影响	88	6.3.2 判断氧化还原反应进行的 方向	142
4.2.2 温度对反应速率的影响	89	6.3.3 判断氧化还原反应进行的 程度	143
4.3 速率方程的微积分形式及其特征	92		
4.3.1 简单级数反应的速率方程	93		

6.3.4 元素的标准电极电势图及其应用	143	7.2.2 重要的过渡元素	170
6.3.5 水的 $E^{\ominus} - \text{pH}$ 图	144	7.3 合金材料	179
6.4 电解及其应用	145	7.3.1 合金钢	179
6.4.1 电解池的组成和电极反应	146	7.3.2 铝合金	180
6.4.2 分解电压	146	7.3.3 形状记忆合金	180
6.4.3 电解产物的一般规律	148	7.3.4 非晶态金属合金	181
6.4.4 电解的应用	148	7.4 无机非金属材料	181
6.5 金属的腐蚀与防腐	149	7.4.1 水泥	181
6.5.1 化学腐蚀	149	7.4.2 陶瓷	182
6.5.2 电化学腐蚀	150	7.4.3 玻璃	183
6.5.3 金属腐蚀的预防	152	7.4.4 半导体材料	184
6.6 可逆电池热力学	153	习题	184
6.6.1 可逆电池	153	第8章 高分子化合物	188
6.6.2 可逆电池电动势与吉布斯函数变化的关系	153	8.1 高分子化合物概述	188
6.6.3 可逆电池电动势 E 与参加反应各组分活度的关系	153	8.1.1 高分子化合物的定义	188
6.6.4 $\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r H_m$ 与电动势的关系	154	8.1.2 高分子化合物的分类	188
6.7 影响电极电势的因素	155	8.1.3 高分子化合物的特性	188
6.7.1 浓度对电极电势的影响——电极电势的能斯特方程式	155	8.1.4 加聚反应和缩聚反应	188
6.7.2 pH 值对电极电势的影响	156	8.2 高分子化合物的合成	189
6.7.3 沉淀和配合物的生成对电极电势的影响	156	8.2.1 塑料	189
6.8 浓差电池	158	8.2.2 合成纤维	192
6.8.1 电极浓差电池	158	8.2.3 合成橡胶	193
6.8.2 电解质浓差电池	158	8.3 高分子溶液	194
6.9 电池电动势测定的应用	159	8.3.1 渗透压与唐南平衡	194
6.9.1 求难溶盐的标准溶度积	159	8.3.2 高分子溶液的黏度	195
6.9.2 pH 值的测定	159	8.4 重要高分子材料	196
习题	160	8.4.1 高分子化合物	196
第7章 单质及无机化合物	162	8.4.2 塑料	197
7.1 主族元素单质的性质	162	8.4.3 橡胶	199
7.1.1 单质的晶体结构与物理性质	162	8.4.4 纤维	199
7.1.2 单质的化学性质	165	8.4.5 胶粘剂	201
7.1.3 稀有气体	166	8.4.6 涂料	201
7.2 过渡元素概论	168	8.4.7 功能高分子材料	202
7.2.1 过渡元素的通性	168	习题	203
		第9章 材料与化学	204
		9.1 金属材料	204
		9.1.1 形状记忆合金	204
		9.1.2 储氢合金	205
		9.1.3 非晶态合金	207
		9.2 无机非金属材料	208
		9.2.1 精细陶瓷	208

9.2.2 光学材料	211	10.2 水体污染及其防治	228
9.2.3 半导体材料	213	10.2.1 水体与水体污染	228
9.3 高分子材料	214	10.2.2 水体污染的防治	230
9.4 复合材料	217	10.3 土壤污染及其防治	231
9.5 纳米材料	219	10.3.1 土壤的主要污染物	232
习题	221	10.3.2 土壤污染的防治	232
第10章 环境与化学	222	10.4 环境保护与可持续发展战略	233
10.1 大气污染及其防治	222	习题	234
10.1.1 大气的组成	222	附录	235
10.1.2 大气的污染物	222	参考文献	244
10.1.3 大气污染的防治	226		

第1章 化学反应的基本原理

1.1 热化学与能量变化

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。在研究化学反应时，人们主要关心化学反应的方向、限度、速率以及化学反应中所伴随发生的能量变化，通过本章的学习能够正确判断化学反应进行的方向、进行的程度以及改变化学反应速率的方法。

1.1.1 基本概念

热化学是研究化学反应热效应的科学。所谓化学反应热效应是指系统在做非体积功的等温化学反应过程中放出或吸收的热量。化学反应热效应简称反应热。任何化学反应的发生总是伴随着形式多样的能量变化，如酸碱中和要放出热量、氯化铵溶于水要吸收热量等。

1.1.1.1 系统与环境

同其他科学研究一样，为了研究的方便常把被研究的对象从其他物质中独立出来。因此，在化学热力学中将被研究的对象称为系统（前称体系），系统之外，与系统密切相关、影响所能及的部分称为环境。

系统与环境是人为划定的，可根据讨论问题的需要来确定，两者之间并无严格的界限。系统与环境之间可以有实际的界面，也可以没有实际的界面。

按照系统与环境之间有无物质和能量交换，可将系统分为3类。

1. 敞开系统

敞开系统的系统与环境之间既有物质交换又有能量交换，又称开放系统。

2. 封闭系统

封闭系统的系统与环境之间没有物质交换，但可以有能量交换。在化学热力学中，我们主要研究封闭系统。

3. 隔离系统

隔离系统的系统与环境之间既无物质交换又无能量交换，又称孤立系统。应当注意，真正的隔离系统是不存在的，热力学中有时把与系统有关的部分环境与系统合并在一起视为隔离系统。

1.1.1.2 相

根据系统中物质存在的形态和分布的不同，又将系统分为不同的相。相是系统中具有相同的物理性质和化学性质的均匀部分，所谓均匀是指其分散度达到分子或离子大小的数量级。相与相之间有明确的界面，超过此相界面，一定有某些宏观性质（如密度、组成等）要发生突变。

通常任何气体均能无限混合,所以系统内无论其中含有多少种气体都是一个相,称为气相。氯化钠的水溶液也是一个相,称为液相。浮在水面上的冰不论是 2kg 还是 1kg、是一大块还是许多小块,都是同一个相,称为固相。相的存在和物质的量的多少无关,它既可以连续存在,也可以不连续存在。

根据系统中相的组成,可将系统分为单相系统和多相系统。

1.1.1.3 状态与状态函数

由一系列表征系统性质的物理量所确定下来的系统的存在形式称为系统的状态。用来表征系统状态的物理量称为状态函数。

有些状态函数,如物质的量、质量等具有加和性的性质,称为系统的广度性质(又称容量性质)。而另一些状态函数,如温度、密度等不具有加和性的性质,称为系统的强度性质。

1.1.1.4 过程和途径

统的状态发生变化,从始态变到终态,就称系统经历了一个热力学过程,简称为过程。实现这个过程可以采取许多种不同的具体步骤,这样的每一种具体步骤称为一种途径。

一个过程可以由多种不同的途径来实现,而状态函数的改变量只取决于过程的始态和终态,与采取哪种途径来完成这个过程无关。即过程的着眼点是始态和终态,而途径则是具体方式。

如果系统经过某过程由状态 1 到达状态 2 之后,当系统沿该过程的逆过程又从状态 2 回到状态 1 时,若原来过程对环境产生的一切影响同时被消除(即系统和环境完全复原),这种理想化的过程称为热力学可逆过程。反之,如果用任何方法都不可能使系统和环境完全复原的过程称为热力学不可逆过程。可逆过程是一种理想的过程,是一种科学的抽象,是系统在接近于平衡的状态下发生的无限缓慢的过程,它和平衡态密切相关,且指出了能量利用的最大限度,可用来衡量实际过程完善的程度,并将其作为改善、提高实际过程效率的目标。所以,热力学中的可逆过程有着重要的理论与现实意义。客观世界中的实际过程都是不可逆过程,只可能无限地趋近于它。

1.1.1.5 反应进度

在研究化学反应的过程中,对涉及到反应过程中物质的量的变化,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐使用比利时化学家唐德(T. de Donder)提出的“反应进度”的概念,用符号 ξ 表示。

对于一般的化学反应方程式:

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

式中, B 表示反应中任一物质的化学式; ν_B 是 B 的化学计量数,其量纲为 1(旧称无量纲的纯数),对反应物取负值,对产物取正值。

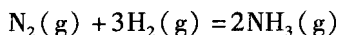
如果选反应开始时 $\xi = 0$; 则:

$$\xi = [n_B(\xi) - n_B(0)] / \nu_B = \Delta n_B / \nu_B$$

式中, $n_B(0)$ 是组分 B 在反应开始时($\xi = 0$) 的物质的量; $n_B(\xi)$ 是组分 B 在反应进度

为 ξ 时的物质的量。 ξ 的量纲是 mol。

引入反应进度的最大优点是在反应进行到任意时刻时, 可用任一反应物或产物来表示反应进行的程度, 所得的值总是相等的。以合成氨反应为例, 对于反应式:



反应开始时物质的量/mol 10 20 0

反应至 t 时物质的量/mol 9 17 2

则反应进度为:

$$\xi(\text{N}_2) = \frac{\Delta n(\text{N}_2)}{v(\text{N}_2)} = \frac{9\text{mol} - 10\text{mol}}{-1} = 1\text{mol}$$

$$\xi(\text{H}_2) = \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{v(\text{H}_2)} = \frac{17\text{mol} - 20\text{mol}}{-3} = 1\text{mol}$$

$$\xi(\text{NH}_3) = \frac{\Delta n(\text{NH}_3)}{v(\text{NH}_3)} = \frac{2\text{mol} - 0\text{mol}}{+2} = 1\text{mol}$$

因此, 对于同一个反应方程式, 不论选用哪种物质表示反应进度均是相同的。必须注意: 反应方程式中的化学计量数与化学反应方程式的写法有关。对同一反应, 反应方程式写法不同, v_{B} 就不同, 因而 ξ 也就不同, 所以当使用反应进度时, 必须指明化学反应方程式。

1.1.2 热力学第一定律

系统与环境之间的能量交换有两种方式, 一种是热传递, 另一种是做功。在化学中的功有体积功和非体积功(电功、表面功等), 本章所研究的仅是体积功, 不考虑非体积功。

热力学第一定律指出, 若封闭系统由状态 1(热力学能为 U_1) 变化到状态 2(热力学能为 U_2), 同时系统从环境吸热 Q , 环境对系统做功 W , 则系统热力学能的变化为:

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

这就是封闭系统的热力学第一定律的数学表达式。式中, U 是热力学能, 是指系统内分子的平动能、转动能、振动能、分子间势能、原子间键能、电子运动能及核内基本粒子间核能等能量的总和。不难看出, 热力学第一定律的实质就是能量守恒, 它表示封闭系统以热和功的形式传递的能量, 必定等于系统热力学能的变化。

热力学中规定, 若系统吸热, Q 取正值, 系统放热, Q 取负值; 若环境对系统做功(系统得功), W 取正值, 系统对环境做功(系统做功), W 取负值。

1.1.3 化学反应的热效应和焓

在我们研究的无非体积功的系统和反应中, 化学反应的热效应是指当生成物与反应物的温度相同时, 化学反应过程中所吸收或放出的热量。化学反应的热效应一般称为反应热, 通常有等容反应热和等压反应热两种, 现从热力学第一定律来分析其特点。

在恒容、不做非体积功的条件下, $\Delta V = 0$, $W = -P\Delta V = 0$, $Q = Q_V$, 根据热力学第一定律有:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_V$$

这里的 Q_V 表示等容反应热, 右下标 V 表示恒容过程, 表明等容反应热全部用于改变

系统的热力学能。虽然热不是状态函数,但在等容条件限制下,等容反应热与热力学能的改变量相等,故等容反应热也只取决于始态和终态,这是等容反应热的特点。

在恒压、不做非体积功的条件下, $W = -P\Delta V = -P(V_2 - V_1)$, $Q = Q_p$, 根据热力学第一定律有:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

令 $H = U + PV$, 则:

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

这里的 Q_p 表示等压反应热, $H = U + PV$ 是热力学函数——焓的定义式, 由于 H 是状态函数 U 、 P 、 V 的组合, 所以焓 H 也是状态函数。 ΔH 是焓的改变量, 又称为焓变。若 $\Delta H > 0$, 表示系统吸热, 则为吸热反应; 若 $\Delta H < 0$, 表示系统放热, 则为放热反应。

同样在等压条件限制下, 等压反应热与状态函数焓的改变量相等, 故等压反应热也具有只取决于始态和终态的特点。

在恒容或恒压条件下, 化学反应的反应热只与反应的始态和终态有关, 而与变化的途径无关, 这就是盖斯定律。1840 年盖斯(G. H. Hess)从大量热化学实验中总结出反应热总值一定定律, 它为热力学第一定律的建立起到了不可磨灭的作用, 而在热力学第一定律建立(1850 年)后, 它就成为其必然推论。

1.1.4 化学反应的标准摩尔焓变

1.1.4.1 热力学标准状态

焓 H 与热力学能 U 相似, 其绝对值也无法确定, 但实际应用中人们只需要知道在反应或过程中系统的焓变 ΔH 。为此, 热力学选定了一个公共的参考状态作为标准状态(简称标准态)。

对于纯液体或纯固体, 在温度 T 和标准压力 $P^\ominus$ 下的状态为标准态, 对于纯气体, 在温度 T 和标准压力 $P^\ominus$ 下, 具有理想气体性质的状态为标准态。由此可进一步规定各种系统的热力学标准状态: 对于气相系统, 每种气态物质的压力均处于标准压力 $P^\ominus$ 的状态称为标准态; 对于液体或固体, 其标准态是指处于标准压力 $P^\ominus$ 下的纯液体或纯固体; 对于理想溶液, 其标准态是指处于标准压力 $P^\ominus$ 下, 浓度为标准浓度 $c^\ominus$ 时的状态。在工程实际中, 绝对理想的标准状态是不存在的, 但标准态的规定可以给我们提供一个估算的依据, 因此必须掌握它。根据国家标准的规定, 标准压力 $P^\ominus = 100\text{kPa}$ (过去曾规定为 101.325kPa , 或 1atm), 标准浓度 $c^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。还必须注意, 标准态没有规定温度, 一般选用 298.15K 作为参考温度。

1.1.4.2 反应的标准摩尔焓变

如果参加反应的各物质都处于标准态, 则此时反应的摩尔焓变就称为反应的标准摩尔焓变, 以符号 $\Delta_r H_m^\ominus$ 来表示。符号中的下标 r 表示反应, 上标 $\ominus$ 代表标准状态, 下标 m 表示此反应的反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 。

1.1.4.3 物质的标准摩尔生成焓

对于单质和化合物的相对焓值, 规定在标准状态时, 由指定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,以符号 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 来表示。符号中的下标 f 表示生成反应,上标 $\ominus$ 代表标准状态,下标 m 表示此生成反应的产物必定是单位物质的量(即 1mol),298.15K 为参考温度。定义中的指定单质通常是温度为 298.15K 和标准压力 $P^\ominus$ 时的最稳定单质。如氢是 $\text{H}_2(\text{g})$,氧是 $\text{O}_2(\text{g})$,溴是 $\text{Br}_2(\text{l})$,碳是石墨。磷例外,指定单质为白磷,而不是热力学上更稳定的红磷。

对于水合离子的相对焓值,规定以水合氢离子的标准摩尔生成焓为零,参考温度通常也选定为 298.15K。据此,可以获得其他水合离子在 298.15K 时的标准摩尔生成焓。

显然,指定单质和水合氢离子在 298.15K 时的标准摩尔生成焓为零。本书附录中列出了一些单质、化合物和水合离子的标准摩尔生成焓的数据,其常用单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.1.4.4 反应的标准摩尔焓变的计算

根据盖斯定律和物质的标准摩尔生成焓的定义,对于一般的化学反应方程式:

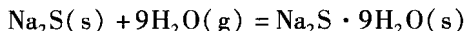
$$0 = \sum_{\text{B}} v_{\text{B}} \text{B}$$

在 298.15K 时反应的标准摩尔焓变的计算公式为:

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum_{\text{B}} v_{\text{B}} \Delta_f H_{\text{m,B}}^\ominus(298.15\text{K})$$

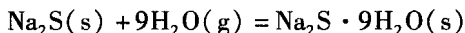
即 298.15K 下反应的标准摩尔焓变等于同温度下此反应中各物质的标准摩尔生成焓与其化学计量数乘积的总和。

【例 1-1】 某公司已根据下列反应制成化学贮能装置:



已知 $\text{Na}_2\text{S}(\text{s})$ 和 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 在 298.15K 时的标准摩尔生成焓分别为 $-372.86\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-3\,079.41\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,试求 1mol 干燥的 $\text{Na}_2\text{S}(\text{s})$ 吸收水蒸气变成 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 时所放出的热量。

解:查 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。

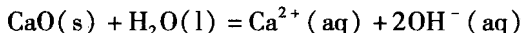


$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -372.86 \quad -241.82 \quad -3\,079.41$$

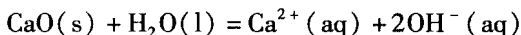
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \sum_{\text{B}} v_{\text{B}} \Delta_f H_{\text{m,B}}^\ominus(298.15\text{K}) \\ &= [(-3\,079.41) - (-372.86) - 9 \times (-241.82)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -530.17\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

故 1mol 干燥的 $\text{Na}_2\text{S}(\text{s})$ 吸收水蒸气变成 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 时所放出的热量为 530.17kJ。

【例 1-2】 计算 298.15K 时下列反应的标准摩尔焓变。



解:查各物质的标准摩尔生成焓。



$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -635.09 \quad -285.83 \quad -542.83 \quad -229.99$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \sum_{\text{B}} v_{\text{B}} \Delta_f H_{\text{m,B}}^\ominus(298.15\text{K}) \\ &= [(-542.83) + 2 \times (-229.99) - (-635.09) - (-285.83)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -81.89\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

通过上面的计算可以看出, 利用标准摩尔生成焓的数据计算反应的标准摩尔焓变时应注意:

(1) 书写反应方程式时一般要注明物质的状态, 比如 g(气态)、aq(水合)等。特别要指出的是同一物质在同一温度下可能有不同的聚集状态, 它们的标准摩尔生成焓是不同的。比如气态的水与液态的水等。

(2) 反应方程式中的化学计量数, 对反应物取负值, 对产物取正值。换句话说, 是反应中所有产物的标准摩尔生成焓减去所有反应物的标准摩尔生成焓, 同时反应方程式中的系数也不能遗漏。

(3) 各物质的标准摩尔生成焓的数值有正有负, 在查表和运算过程中, 正、负号不能疏忽和搞混。

(4) 若系统的温度不是 298.15K, 反应的焓变会随温度而有所改变, 但如果无相变发生, 则反应的焓变随温度变化一般不大, 为了简便起见, 本书中不考虑温度对反应焓变的影响。即:

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

1.2 化学反应进行的方向和吉布斯函数变

1.2.1 自发反应与焓变和熵变

化学上把在给定条件下能自动进行的反应或过程叫做自发反应或自发过程, 并用自发反应和非自发反应来描述化学反应进行的方向。反应能否自发进行, 与给定的条件有关。

如何判断一个化学反应能否自发进行, 一直是化学家所极为关注的问题。自然界中能看到不少自发进行的过程, 如水从高处流向低处, 表明系统倾向于取得最低的势能。还有许多自发反应也是放热反应($\Delta H < 0$), 系统的能量降低, 这说明焓变是影响反应能否自发进行的主要因素之一。在自然界中还存在另一类自发过程, 如在一杯水中滴入几滴黑墨水, 则黑墨水就会自发地扩散到整杯水中, 这表明该过程能自发地向着混乱程度增加(有序变为无序)的方向进行, 即系统倾向于取得最大的混乱度(或无序度), 说明熵变也是影响反应能否自发进行的主要因素。

系统内物质微观粒子的混乱度(或无序度)可用熵来表达, 即系统的熵是系统内物质微观粒子混乱度(或无序度)的量度, 以符号 S 来表示。在统计热力学中有 $S = k \ln \Omega$, 式中 Ω 为热力学概率(或称混乱度), 是与一定宏观状态对应的微观状态总数; k 为玻耳兹曼常数。因此, 系统内物质微观粒子的混乱度越大, 系统的熵值也越大。

1.2.2 物质的标准摩尔熵

系统内物质微观粒子的混乱度与物质的聚集状态和温度等有关。人们根据一系列低温实验事实, 推测在绝对零度时, 一切纯物质的完美晶体的熵值都等于零。因为在绝对零度时, 理想晶体内分子的各种运动都将停止, 物质微观粒子处于完全整齐有序的状态, 热力学概率 $\Omega = 1$, $S(0\text{K}) = k \ln 1 = 0$ 。因此, 若知道某一物质从绝对零度到指定温度下的一些热化学数据如热容等, 就可以求出此温度时的熵值, 称为这一物质的规定熵(与热力学能

和焓不同,物质的热力学能和焓的绝对值是难以求得的)。单位物质的量的纯物质在标准状态下的规定熵叫做该物质的标准摩尔熵,参考温度通常也选定为 298.15K,以符号 $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 来表示。

与标准摩尔生成焓相似,对于水合离子,因溶液中同时存在正负离子,规定处于标准状态下水合氢离子的标准摩尔熵值为零,从而得出其他水合离子在 298.15K 时的标准摩尔熵(这与水合离子的标准摩尔生成焓相似,水合离子的标准摩尔熵是相对值)。

虽然水合氢离子在 298.15K 时的标准摩尔熵为零,但需注意指定单质在 298.15K 时的标准摩尔熵不是零。有关物质的标准摩尔熵的数据可从有关的化学、化工手册中查到,本书附录中与标准摩尔生成焓一起列出了一些单质、化合物和水合离子的标准摩尔熵的数据,其常用单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

1.2.3 反应的标准摩尔熵变的计算

与反应的标准摩尔焓变的计算相似,对于一般的化学反应方程式:

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

在标准状态和温度为 298.15K 下,反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 时的标准摩尔熵变的计算公式为:

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298.15\text{K})$$

即 298.15K 下反应的标准摩尔熵变等于同温度下此反应中各物质的标准摩尔熵与其化学计量数乘积的总和,常用单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。同样,若系统的温度不是 298.15K,反应的熵变会随温度而有所改变,但如果无相变发生,则反应的熵变随温度变化一般不大。为了简便起见,本书中也不考虑温度对反应熵变的影响,采用 $\Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 。

1.2.4 反应自发性的判断和吉布斯函数变

1.2.4.1 吉布斯函数变

1875 年美国化学家吉布斯(J. W. Gibbs)提出了一个把焓和熵结合在一起的热力学函数:

$$G = H - TS$$

式中,热力学函数 G 就称为吉布斯函数,它是状态函数 H 、 T 和 S 的组合,当然也是状态函数。

在等温条件下,其反应或过程的吉布斯函数变 ΔG 为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

上式称为吉布斯等温方程,是化学上最重要和最有用的方程之一。

1.2.4.2 反应自发性的判断标准—— ΔG

对于恒温、恒压、不做非体积功的一般反应,其自发性的判断标准为:

$\Delta G < 0$, 自发反应,反应能向正方向自发进行。

$\Delta G = 0$, 反应处于平衡状态。

$\Delta G > 0$, 非自发反应,反应能向逆方向自发进行。

1.2.5 反应的标准摩尔吉布斯函数变的计算

1.2.5.1 298.15K 时反应的标准摩尔吉布斯函数变的计算

(1) 利用物质的 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})$ 的数据来计算。

与物质的焓相似, 物质的吉布斯函数也采用相对值。规定在标准状态时, 由指定单质生成单位物质的量的纯物质时反应的吉布斯函数变, 叫做该物质的标准摩尔生成吉布斯函数, 以符号 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})$ 来表示。对于水合离子, 也是以水合氢离子为参照物来获得其他水合离子的标准摩尔生成吉布斯函数。因而, 任何指定单质和水合氢离子在 298.15K 时的标准摩尔生成吉布斯函数为零。298.15K 时, 有关的一些单质、化合物和水合离子的标准摩尔生成吉布斯函数的数据见本书附录, 常用单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

298.15K 时, 反应的标准摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$ 的计算与反应的标准摩尔焓变的计算相似, 其公式为:

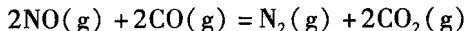
$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus(298.15\text{K})$$

(2) 利用物质的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 和 $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 的数据来计算。

利用 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 和 $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 的数据先计算出 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$, 然后, 再用吉布斯等温方程来计算 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$, 即:

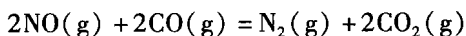
$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - 298.15\text{K} \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$$

【例 1-3】 利用 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})$ 的数据, 计算反应:



在 298.15K 时的标准摩尔吉布斯函数变。

解: 查各物质的标准摩尔生成吉布斯函数。



$$\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 86.55 \quad -137.17 \quad 0 \quad -394.36$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus(298.15\text{K}) \\ &= [0 + 2 \times (-394.36) - 2 \times 86.55 - 2 \times (-137.17)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -687.48 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

说明在标准状态、298.15K 时, 该反应能向正方向自发进行。

1.2.5.2 其他温度时反应的标准摩尔吉布斯函数变的计算

温度为 $T\text{K}$ 时, 反应的标准摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus(T\text{K})$ 的计算可采用吉布斯等温方程, 其计算公式如下:

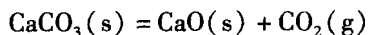
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(T\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(T\text{K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(T\text{K}) \\ &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) \end{aligned}$$

由于 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus(T\text{K})$ 的常用单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 的常用单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 所以在用上述公式进行计算时必须注意单位的统一。

此外, 因本书中不考虑温度对反应焓变和反应熵变的影响, 所以, 从上式可明显看出, 反应的吉布斯函数变是随温度的变化而变化的, 且近似是温度的线性函数。

即在温度 $T \neq 298.15\text{K}$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus(T\text{K}) \neq \Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$ 。

【例1-4】 估算反应:



在标准状态下, 能向正方向自发进行的温度。

解: 查各物质的标准摩尔生成焓和标准摩尔熵。

$$\begin{array}{rcccl} \text{CaCO}_3(\text{s}) & = & \text{CaO}(\text{s}) & + & \text{CO}_2(\text{g}) \\ \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) & -1206.92 & -635.09 & & -393.51 \\ S_m^\ominus(298.15\text{K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) & 92.9 & 39.75 & & 213.74 \\ \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298.15\text{K}) & & & & \\ = [(-635.09) + (-393.51) - (-1206.92)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & & & & \\ = 178.32 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & & & & \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298.15\text{K}) \\ &= (39.75 + 213.74 - 92.9) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 160.59 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

根据 $\Delta_r G_m^\ominus(T\text{K}) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) < 0$, 有:

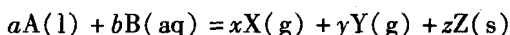
$$178.32 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times 160.59 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

$$T > 1110\text{K}$$

说明在标准状态、温度高于 1110K 时, 该反应能向正方向自发进行。

1.2.5.3 任意状态下反应的摩尔吉布斯函数变的计算

对于非标准状态下的一般化学反应, 其反应的摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m(T\text{K})$ 的计算公式如下:



$$\Delta_r G_m(T\text{K}) = \Delta_r G_m^\ominus(T\text{K}) + RT \ln Q$$

$$= \Delta_r G_m^\ominus(T\text{K}) + RT \ln \frac{\left\{ \frac{P(\text{X})}{P^\ominus} \right\}^x \cdot \left\{ \frac{P(\text{Y})}{P^\ominus} \right\}^y}{\left\{ \frac{c(\text{B})}{c^\ominus} \right\}^b}$$

$$\text{或 } \Delta_r G_m(T\text{K}) = \Delta_r G_m^\ominus(T\text{K}) + 2.303RT \lg Q$$

$$= \Delta_r G_m^\ominus(T\text{K}) + 2.303RT \lg \frac{\left\{ \frac{P(\text{X})}{P^\ominus} \right\}^x \cdot \left\{ \frac{P(\text{Y})}{P^\ominus} \right\}^y}{\left\{ \frac{c(\text{B})}{c^\ominus} \right\}^b}$$

式中, R 为摩尔气体常数, 其数值为 $8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度; Q 为反应商; $P(\text{X})$ 和 $P(\text{Y})$ 分别为 X、Y 气体的分压, 单位为 kPa; $c(\text{B})$ 为 B 物质的浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $P^\ominus$ 为标准压力, 即 $P^\ominus = 100 \text{kPa}$; $c^\ominus$ 为标准浓度, 即 $c^\ominus = 1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

利用上述公式计算反应的摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m(T\text{K})$ 时应注意:

(1) 标准摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus(T\text{K}) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$, 如果温度不是 298.15K, 应注意 $\Delta_r G_m^\ominus(T\text{K}) \neq \Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$ 。