



“十二五” 江苏省高等学校重点教材

总主编 姚天扬 孙尔康

普通化学

主 编 华万森 吴 勇



南京大学出版社



“十二五” 江苏省高等学校重点教材

编号: 2013-2-051

普通化学

总主编 姚天扬 孙尔康

主 编 华万森 吴 勇

副主编 陈 新 缪震元

编 委 (按姓氏笔画为序)

纪明中 张晋华

张显波 姜凤文

主 审 姚 成



南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学 / 华万森, 吴勇主编. —南京: 南京大学出版社, 2014. 10

高等院校化学化工教学改革规划教材

ISBN 978-7-305-14085-3

I. ①普… II. ①华… ②吴… III. ①普通化学—高等学校—教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 238259 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号

邮 编 210093

出 版 人 金鑫荣

丛 书 名 高等院校化学化工教学改革规划教材

书 名 普通化学

总 主 编 姚天扬 孙尔康

主 编 华万森 吴 勇

责任编辑 朱云霞 蔡文彬

编辑热线 025-83596997

照 排 南京南琳图文制作有限公司

印 刷 南京人民印刷厂

开 本 787×960 1/16 印张 16 字数 329 千

版 次 2014 年 10 月第 1 版 2014 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-14085-3

定 价 32.00 元

网址: <http://www.njupco.com>

官方微博: <http://weibo.com/njupco>

官方微信号: njupress

销售咨询热线: (025) 83594756

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

编委会

总主编 姚天扬(南京大学)

孙尔康(南京大学)

副总主编 (按姓氏笔画排序)

王 杰(南京大学)

左晓兵(常熟理工学院)

石玉军(南通大学)

许兴友(淮阴工学院)

邵 荣(盐城工学院)

周诗彪(湖南文理学院)

郎建平(苏州大学)

钟 秦(南京理工大学)

赵宜江(淮阴师范学院)

赵 鑫(苏州科技学院)

姚 成(南京工业大学)

姚开安(南京大学金陵学院)

柳闽生(南京晓庄学院)

唐亚文(南京师范大学)

曹 健(盐城师范学院)

编 委 (按姓氏笔画排序)

马宏佳

王济奎

王龙胜

王南平

许 伟

朱平华

华万森

华 平

李 琳

李心爱

李巧云

李荣清

李玉明

沈玉堂

吴 勇

汪学英

陈国松

陈景文

陆 云

张莉莉

张 进

张贤珍

罗士治

周益明

赵朴素

赵登山

宣 婕

夏昊云

陶建清

缪震元

序

教材建设是高等学校教学改革的重要内容,也是衡量教学质量提高的关键指标。高校化学化工基础理论课教材在近几年教学改革中取得了丰硕成果,编写了不少有特色的教材或讲义,但就其内容而言基本上大同小异,在编写形式和介绍方法以及内容的取舍等方面不尽相同,充分体现了各校化学基础理论课的改革特色,但大多数限于本校自己使用,面不广、量不大。由于各校化学基础课教师相互交流、相互讨论、相互学习、相互取长补短的机会少,各校教材建设的特色得不到有效推广,不能实施优质资源共享;又由于近几年教学经验丰富的老师纷纷退休,年轻教师走上教学第一线,特别是江苏高校广大教师迫切希望联合编写有特色的化学化工理论课教材,同时希望在编写教材的过程中,实现教师之间相互教学探讨,既能实现优质资源共享,又能加快对年轻教师的培养。

为此,由南京大学化学化工学院姚天扬、孙尔康两位教授牵头,以地方院校为主,自愿参加为原则,组织了南京大学、南京理工大学、苏州大学、南京师范大学、南京工业大学、南京邮电大学、南通大学、苏州科技学院、南京晓庄师院、淮阴师范学院、盐城工学院、盐城师范学院、常熟理工学院、淮海工学院、淮阴工学院、江苏第二师范学院、南京大学金陵学院、南理工泰州科技学院等18所江苏省高等院校,同时吸收了解放军第二军医大学、湖北工业大学、华东交通大学、湖南文理学院、衡阳师范学院、九江学院等6所省外院校,共计24所高等学校的化学专业、应用化学专业、化工专业基础理论课一线主讲教师,共同联合编写“高等院校化学化工教学改革规划教材”一套,该系列教材包括《无机化学(上、下册)》、《无机化学简明教程》、《有机化学(上、下册)》、《有机化学简明教程》、《分析化学》、《物理化学(上、下册)》、《物理化学简明教程》、《化工原理(上、下册)》、

《化工原理简明教程》、《仪器分析》、《无机及分析化学》、《大学化学(上、下册)》、《普通化学》、《高分子导论》、《化学与社会》、《化学教学论》、《生物化学简明教程》、《化工导论》等 18 部。

该系列教材适合于不同层次院校的化学基础理论课教学任务需求,同时适应不同教学体系改革的需求。

该系列教材体现如下几个特点:

1. 系统介绍各门基础理论课的知识点,突出重点,突出应用,删除陈旧内容,增加学科前沿内容。

2. 该系列教材将基础理论、学科前沿、学科应用有机融合,体现教材的时代性、先进性、应用性和前瞻性。

3. 教材中充分吸取各校改革特色,实现教材优质资源共享。

4. 每门教材都引入近几年相关的文献资料,特别是有关应用方面的文献资料,便于学有余力的学生自主学习。

该系列教材的编写得到了江苏省教育厅高教处、江苏省高等教育学会、相关高校化学化工系以及南京大学出版社的大力支持和帮助,在此表示感谢!

该系列教材已被评为“十二五”江苏省高等学校重点教材。

该系列教材是由高校联合编写的分层次、多元化的化学基础理论课教材,是我们工作的一项尝试。尽管经过多次讨论,在编写形式、编写大纲、内容的取舍等方面提出了统一的要求,但参编教师众多,水平不一,在教材中难免会出现一些疏漏或错误,敬请读者和专家提出批评和指正,以便我们今后修改和订正。

编委会

2014 年 5 月于南京

前 言

为了适应国家经济发展对人才知识结构的需求,化学已深入到多学科的各个层次。因此,我国高等教育的结构发生了巨大的变革。一些大学通过合并使专业、学科更为齐全,有的学校同时兼具理、工、农、医科等专业。在工科大学尤其是非化学化工类各专业开设普通化学作为一门重要的基础科已成为大家的共识。为了适应这一需求,江苏省教育厅集江苏优秀的教师联手成套新编江苏省高等学校重点教材18部,这本《普通化学》就是其中的一部。

国内外已经出版了大量的《普通化学》其中不乏优秀之作、特点各异。但普通化学作为一门有关化学的导论性的基础课程,仍需与时俱进编入新的教学、科研的成果。因此,本书在介绍化学基础知识和基本理论时,着重引导学生从化学的角度思考与工作与生活有关的问题。例如:化学与能源、化学与材料、化学与环境、化学与生命。通过学习能用这些原理和方法来观察、思考和处理新材料、新能源、环境污染、化学与生命等社会热点问题,为今后的专业学习、科学研究和生产实践打下基础。

本书根据各章节的内容在结构上做了适当的调整,共有三部分。第一部分由前三章组成,主要介绍化学的基本原理及其应用。第二部分由原子结构、分子结构和固体结构组成,通过学习使学生有一个微观结构概念,并了解物质宏观性质与微观结构的之间关联。第三部分由化学与能源、化学与环境保护和化学与药物组成,通过学习使学生了解化学与生活之紧密联系。

本书由华万森、吴勇主编,陈新和缪震元副主编,参加本书编写工作的有:南京师范大学吴勇(第一章、第二章),南京晓庄学院陈新(第三章、第六章),南京理工大学华万森(第四章)、纪明中(第七章)、张晋华(第八章),淮阴师范学院娄凤文(第五章),第二军医大学缪震元(第九章),南京工业大学张显波(第十章)。

本书在编写的过程中参考了国内外大学一年级的化学教材,在此对这些教材的作者表示衷心的感谢!感谢南京工业大学姚成教授的精心审阅!化学与药物一章得到先声药业研究院李小敏的指导在此一并致谢!

本书限于编者水平,书中有诸多不尽人意甚至错误之处,敬请读者和专家指正。

编 者

2014年9月

目 录

第一章 化学反应的能量方向限度与速率	1
§ 1.1 反应热	1
§ 1.2 化学反应方向	5
§ 1.3 化学反应速度	7
§ 1.4 化学平衡	10
§ 1.5 化学平衡的移动	16
第二章 溶液中的离子反应	29
§ 2.1 物质的量浓度和溶解度	29
§ 2.2 酸碱质子理论	29
§ 2.3 水的离子积、pH 计算	31
§ 2.4 同离子效应和缓冲溶液	36
§ 2.5 多相离子平衡	42
§ 2.6 配合物简介	45
第三章 氧化还原平衡	50
§ 3.1 电化学电池	50
§ 3.2 电极电势	52
§ 3.3 电极电势的应用	57
第四章 原子结构	68
§ 4.1 氢原子结构	68
§ 4.2 微观粒子运动的基本特征	70
§ 4.3 氢原子结构的量子力学描述	72
§ 4.4 多电子原子结构	77
§ 4.5 元素周期表	81
§ 4.6 元素性质的周期性	83
第五章 分子结构	89
§ 5.1 价键理论	89
§ 5.2 键参数	98

§ 5.3 分子间的相互作用	100
第六章 固体结构	110
§ 6.1 晶体结构和类型	110
§ 6.2 离子晶体	116
§ 6.3 分子晶体	119
§ 6.4 纳米材料和准晶材料简介	120
第七章 化学与能源	127
§ 7.1 能源概述	127
§ 7.2 化石能源	130
§ 7.3 化学电源	135
§ 7.4 新型能源	139
第八章 化学与环境保护	146
§ 8.1 环境与环境污染	146
§ 8.2 大气污染及防治	148
§ 8.3 水污染及防治	159
§ 8.4 固体废物污染及防治	168
第九章 化学与药物	178
§ 9.1 药物化学的起源与发展	178
§ 9.2 药物作用分子机理	180
§ 9.3 化学药物	184
第十章 化学与生物	203
§ 10.1 生物的化学本质	203
§ 10.2 生物的代谢化学	214
§ 10.3 生物遗传的化学本质	218
§ 10.4 生命的启发——仿生化学	224
§ 10.5 神经生物化学	225
§ 10.6 生物分析化学	227
参考答案	231
附 录	241
附录 1 一些难溶化合物的溶度积(298.15K)	241
附录 2 弱电解质的解离常数(298.15K, $I=0$)	243
附录 3 一些金属配合物的稳定常数(293~303K, $I\approx 0$)	246
参考文献	247

第一章 化学反应的能量方向限度与速率

化学是在原子、分子及超分子层次上研究物质性质,组成,结构与变化规律的科学。化学是人类用以认识和改造物质世界的主要方法和手段之一,作为一门历史悠久而又富有活力的学科,化学的成就是社会文明的重要标志。

无机化学是研究元素、单质和无机化合物的来源、制备、结构、性质、变化和应用的一门化学分支。对于矿物资源的综合利用,近代技术中无机原材料及功能材料的生产和研究等都具有重大的意义。当前无机化学正处在蓬勃发展的新时期,许多边缘领域迅速崛起,研究范围不断扩大。已形成无机合成、丰产元素化学、配位化学、有机金属化学、无机固体化学、生物无机化学和同位素化学等领域。因此,无机化学是大学化学化工相关专业的必修课程。

无机化学是大学生上大学后的第一门化学课。根据现在全国各省高中学生高考制度,客观上造成了大量学生在上大学之前对化学知识知之甚少。在教学中发现,近4年来,学生普遍反映不喜欢也不太能看懂无机化学教材。教材中的很多内容超越了他们的学习基础,有很多知识点没有阐述清楚,说法不一的现象比较普遍。

化学热力学基础是无机化学的第一个教学难点,本教材的目的就是让学生从较低的起点学习化学热力学的基础知识。达到简单分析问题解决问题的目的即可。

§ 1.1 反应热

化学反应总是伴随着热量的变化。反应热的问题是热力学的基本问题。本教材从应用的角度只需解决如何计算反应热即可。

1.1.1 气体的基本性质

气态是物质的三态之一,对于一定量的理想气体,它的物质的量 n 、压力 p (高中阶段叫压强)、体积 V 、热力学温度 T 之间满足理想气体状态方程:

$$pV=nRT$$

其中 T 需要使用热力学温度,单位为 K,它和常用的摄氏温度 t (单位为 $^{\circ}\text{C}$) 之间的关系为:

$$T/\text{K}=t/^{\circ}\text{C}+273.15$$

式中, R 叫做气体常数, 不同的单位对应不同的数值:

$$\begin{aligned} R &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.08314 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

现代物理化学对标准压力($p^\ominus$)做了调整由原来的 1 atm 调整为 10^5 Pa , 即

$$p^\ominus = 1 \text{ atm (老标准)}$$

$$p^\ominus = 10^5 \text{ Pa (新标准)}$$

目前国内各书两种标准都在使用。

例如, 大家熟知的 1 mol 理想气体在 0°C 和 1 atm 时的体积为 22.4 L, 就是符合理想气体状态方程的。将 $p=1 \text{ atm}$ 、 $V=22.4 \text{ L}$ 、 $n=1 \text{ mol}$ 、 $R=0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $T=273.15 \text{ K}$ 代入方程, 左右两边完全相等。

【例 1-1】 293 K 时, 乙醚的饱和蒸气压为 $5.75 \times 10^4 \text{ Pa}$, 今有 293 K $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的空气 1 L, 缓慢通过乙醚液体, 使空气中的乙醚蒸气达到饱和。假若 T 、 P 不变, 问: (1) 可得到混合气体的体积为多少? (2) 乙醚蒸气的质量为多少?

解: 将空气通入乙醚之后, 出来的空气中带有气态的乙醚, 这些乙醚也满足气体方程, 即 $p(\text{乙醚})V=n(\text{乙醚})RT$ 。饱和蒸气压是指在该温度之下 $p(\text{乙醚})$ 的最大值, 将空气缓慢通过乙醚液体, 最终的气体蒸气压非常接近其饱和蒸气压, 计算时认为就是其饱和蒸气压。

(1) 通过乙醚之前, 总压就是空气的压力(p_1) $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 通过乙醚之后, 总压就是空气后来的压力(p_2)加上乙醚的蒸气压, 还是 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

$$p_2 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} - 5.75 \times 10^4 \text{ Pa} = 4.35 \times 10^4 \text{ Pa}$$

对于后来的体积 V , 有

$$4.35 \times 10^4 \text{ Pa} \times V \text{ L} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} \times 1 \text{ L}$$

$$V = 2.32 \text{ L}$$

$$(2) p(\text{乙醚})V = n(\text{乙醚})RT$$

$$5.75 \times 10^4 \text{ Pa} \times 2.32 \text{ L} = n_1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}$$

$$n_1 = 0.0548 \text{ mol}$$

带走乙醚的质量为: $0.0548 \text{ mol} \times 74.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.06 \text{ g}$

1.1.2 热力学第一定律

热力学第一定律也就是能量守恒和转化定律, 它认为, 在热力学变化发生时, 系统的热

力学能(又称内能)的变化(ΔU)取决于系统和环境之间传递的热(Q)和功(W)的总和,即

$$\Delta U = Q + W$$

在做功时,有一种特殊的功叫体积功,体积发生变化是必不可少的,如果体系的外压恒定为 p ,体积从 V_1 变化到 V_2 , $\Delta V = V_2 - V_1$,那么根据高中物理学推导,体积功 $W_V = -p\Delta V$ 。这里规定外界对体系做功为“+”号。

1.1.3 焓

对于一个封闭的体系,如果它只有体积功,没有其他功时。

1. 恒容过程

这时体积功 $W_V = 0$,根据热力学第一定律就有:

$$\Delta U = Q$$

这里需注意: $W_V = -p\Delta V \neq V\Delta P$,当体积不变时,没有任何体积功。作为强调给 Q 加下标 V 表示体积不变。

$$\Delta U = Q_V$$

2. 恒压过程

将体积功 $W_V = -p\Delta V$,代入热力学第一定律就有(同样,给 Q 加下标 p 表示压力不变):

$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V$$

$$\text{即: } U_2 - U_1 = Q_p - (pV_2 - pV_1)$$

$$\text{整理可得: } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$$\text{可以设: } H \equiv U + pV$$

$$\text{这样可以简化为: } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

由于实际化学反应都是在恒压条件下进行的,所以习惯上用 ΔH 表示反应热。与 Q_p 的符号规定一样, $\Delta H < 0$ 为放热反应, $\Delta H > 0$ 为吸热反应。

对于一个化学反应,如果反应物和产物为理想气体,则有

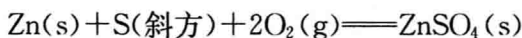
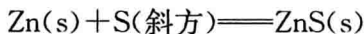
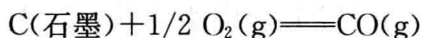
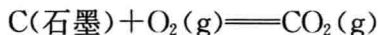
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

其中 Δn 为反应前后气体物质的计量系数之差。由于理想气体的内能只是温度的函数,所以焓也只是温度的函数。

1.1.4 生成焓(热)

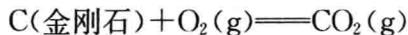
一定温度下, 101.3 kPa 时由指定单质的单质合成 1 mol 的某物质的等压热效应就是该物质的生成焓(也叫生成热)。

生成焓其实对应的是一类特殊的化学反应的 ΔH , 并加下标 f (“生成”的英文为 formation) 表示为 $\Delta_f H$, 例如:



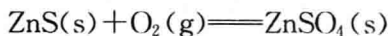
上面四个反应的 ΔH 对应的就是 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 ZnS(s) 和 $\text{ZnSO}_4(\text{s})$ 的生成热。

热化学方程式书写时需注意注明物质的状态。如果不是 25 °C 和标准压力, 还需标出反应的实际温度和压力。如果某物质有好几种不同的单质, 需指定一种作为“指定单质”, 碳指定为石墨, 硫指定为斜方硫, 磷指定为白磷。例如反应



就不能对应 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的生成焓。

同样, 考虑下面反应:



该反应的 ΔH 也不是 $\text{ZnSO}_4(\text{s})$ 的生成热。但是可以由上面最后两个反应组合得到 ΔH , 这其实就是用生成热计算化学反应热的原理。

对于一般化学反应, 用生成热计算反应热的公式如下:

$$\Delta_r H_r^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_{i(\text{生成物})}^\ominus - \sum \nu_i \Delta_f H_{i(\text{反应物})}^\ominus$$

其中 ν_i 为方程式中反应物或生成物前的系数。

【例 1-2】 计算下面反应的反应热 $\Delta_r H$ (这里 r 表示反应 reaction)。



解: 本题没有指出温度和压力, 应该为默认值 298.15 K 和 1 $p^\ominus$, 从附表中可以查到相应的生成热数据, 因此

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= 2\Delta_f H_{(\text{Fe}, \text{s})}^\ominus + 3\Delta_f H_{(\text{CO}_2, \text{g})}^\ominus - 3\Delta_f H_{(\text{CO}, \text{g})}^\ominus - \Delta_f H_{(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})}^\ominus \\ &= 3 \times (-393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 3 \times (-110.525 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-824.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -24.752 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.1.5 燃烧焓(热)

燃烧热是指 1 mol 物质完全燃烧所放出的热量。物质的完全燃烧需生成稳定的化合物,例如 CO_2 、 H_2O 、 SO_2 、 SiO_2 、 CuO 等。由燃烧热计算反应热的方法是:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum \nu_i \Delta_c H_{i(\text{反应物})}^\ominus - \sum \nu_i \Delta_c H_{i(\text{生成物})}^\ominus$$

值得注意的是,该表达式和生成热的计算方法正好相反。

【例 1-3】 反应 $2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 在 298 K 时, $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 $164.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应的 $\Delta_r U_m^\ominus$ 为多少?

解: $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta n RT = \Delta_r U_m^\ominus - RT$

$$\Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus + RT$$

$$\begin{aligned} &= (164.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 166.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

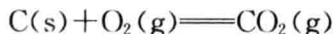
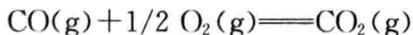
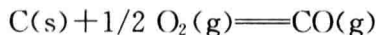
§ 1.2 化学反应方向

1.2.1 自发反应和熵

自发反应是指可以自动发生的反应,例如铁生锈、白磷自然。自发反应的机理涉及很多物理化学的基本内容,这里只使用物理化学的结论而不做理论研究。

熵的概念难以理解,这里只从应用的角度考虑。熵是一定量的物质混乱程度的标志,混乱程度越高,熵就越大。温度升高时,混乱程度也增加,所以物质的熵随温度的升高而增加。

一定量物质的熵还跟物质的状态有关,一般有 $S(\text{固}) < S(\text{液}) < S(\text{气})$ 。而且,由于物质汽化后的混乱程度大大增加,所以气态物质的熵远高于其他状态,对于具体的化学反应,就可以通过反应后气体分子数的变化来判断反应的 ΔS ,例如下面三个反应:



第一个反应,气体分子数增加($\Delta n = 1/2$),因此 $\Delta S > 0$;第二个反应,气体分子数减少($\Delta n = -1/2$),因此 $\Delta S < 0$;第三个反应,气体分子数不变($\Delta n = 0$),因此 $\Delta S \approx 0$ 。

物质的熵(绝对熵)的数值一样可以查表获得,类似于生成热,化学反应的 ΔS 一样可以如下计算:

$$\Delta_r S_T^\ominus = \sum \nu_i S_{i(\text{生成物})}^\ominus - \sum \nu_i \Delta_c S_{i(\text{反应物})}^\ominus$$

1.2.2 吉布斯自由能 G

$\Delta S > 0$ 的判据是考虑体系和环境的熵变的总和, 如果只是考虑体系(就是要考虑的某化学反应), 则 $\Delta G < 0$ 是化学反应自发进行的判据。G 是 Gibbs 自由能, 其定义为:

$$G \equiv H - TS$$

对于一个恒温恒压的化学反应(理论上, 所有的化学反应都是这么开始研究的), 它的自由能从开始时的 G_1 变化到最后的 G_2 , 有:

$$G_1 = H_1 - TS_1$$

$$G_2 = H_2 - TS_2$$

因此

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

这就是著名的吉布斯-赫姆霍兹方程。利用该方程可以判断大量实际反应能否自发进行。应用吉布斯-赫姆霍兹方程时需注意, 一个化学反应的 ΔH 和 ΔS 随温度的变化不大, 一般可以认为它们是常数, 因此一个化学反应的 $\Delta G - T$ 关系往往是一条直线, 其斜率就是 $-\Delta S$ 。

1.2.3 吉布斯-赫姆霍兹方程的应用

【例 1-4】 试根据计算判断反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 1 173 K 时是否自发?

解: 这类题目的一般方法是, 从附表中查到各物质生成热和绝对熵的数值, 然后计算反应的 $\Delta_r H$ 和 $\Delta_r S$, 然后用 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 计算 $\Delta_r G$, 通过 $\Delta_r G$ 的正负判断反应能否进行。

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298\text{ K}}^\ominus &= \Delta_f H_{(\text{CO}_2, \text{g})}^\ominus + \Delta_f H_{(\text{CaO}, \text{s})}^\ominus - \Delta_f H_{(\text{CaCO}_3, \text{s})}^\ominus \\ &= 179.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298\text{ K}}^\ominus &= \Delta_f S_{(\text{CO}_2, \text{g})}^\ominus + \Delta_f S_{(\text{CaO}, \text{s})}^\ominus - \Delta_f S_{(\text{CaCO}_3, \text{s})}^\ominus \\ &= 161.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{1173\text{ K}}^\ominus &= \Delta H_{298}^\ominus - 1173 \times \Delta S_{298\text{ K}}^\ominus \\ &= -10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0\end{aligned}$$

因此, 该反应在 1 173 K 时可以自发进行。

由于该反应的 $\Delta_r H > 0$, 所以在温度较低时, 肯定会有 $\Delta_r G > 0$, 那么 $\Delta_r G$ 从正转负的转

折点温度是多少呢?

由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知, $\Delta G = 0$ 时的 $T = \Delta H / \Delta S$ 。因此本题的转折温度为:

$$T = \frac{179.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10^{-3}}{161.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 10^{-3}} = 1110 \text{ K}$$

【例 1-5】 已知: $\Delta_f G^\ominus = 2.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{石墨}}^\ominus = 5.69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, $\Delta_f H_{\text{金刚石}}^\ominus = 1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_{\text{金刚石}}^\ominus = 2.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 $S_{\text{石墨}}^\ominus$, $S_{\text{金刚石}}^\ominus$ 。

解: 设计反应 $\text{C}(\text{石墨}) = \text{C}(\text{金刚石})$, 则

$$\Delta G_{298}^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - 298 \cdot \Delta S_{298}^\ominus$$

$$\Delta_f G_{\text{金}}^\ominus - \Delta_f G_{\text{石}}^\ominus = \Delta_f H_{\text{金}}^\ominus - \Delta_f H_{\text{石}}^\ominus - 298(S_{\text{金}}^\ominus - S_{\text{石}}^\ominus)$$

代入数据即可得答案: $S^\ominus(\text{金刚石}) = 2.37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

【例 1-6】 通过热力学数据估算金属 Hg 的正常沸点。

解: 设计反应



$$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0 \quad 61.32$$

$$S^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad 76 \quad 174.9$$

$$\Delta H^\ominus = 61.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ominus = 174.9 - 76 = 98.9 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})$$

由 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$ 可得:

$$T = \frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus} = 620.0 \text{ K}$$

该数值和 Hg 沸点的实验值 629.6 K 相差不多, 说明该估计非常准确。爱思考的学生可以想想, 相差的数值 9.6 K 从何而来, 如何估计得更准确?

如果一个反应的 $\Delta_r G < 0$, 反应就可以自发进行; 如果一个反应的 $\Delta_r G > 0$, 反应就不能自发进行, 但是该反应的逆反应的 $\Delta_r G < 0$, 因此, 逆反应就可以自发进行。如果一个反应的 $\Delta_r G = 0$, 该反应在整体上既不会向左又不会向右进行, 它就处于平衡状态, 这就是下面研究的化学平衡。

§ 1.3 化学反应速度

化学反应的快慢程度用化学反应速度来描述。物理学上速度是一个矢量, 其大小用速率来表示, 从这点来说, 化学反应速度没有必要用一个矢量来描述, 因此很多书上直接用化

学反应速率。但是,由于化学反应速度是一个更加常用的概念,用它来表示反应的快慢也没什么不可以,从这点来说,化学反应速度和化学反应速率其实是一样的。

1.3.1 化学反应速度的表示方法

化学反应速度属于化学动力学的范畴,以 N_2O_5 的分解反应为例



平均速度是指 $\bar{v}(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t}$

瞬时速度是指 $v(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt}$

用反应物和生成物的浓度变化都可以表示反应速度,显然有

$$\frac{1}{2} \frac{-dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dc(\text{NO}_2)}{dt} = \frac{dc(\text{O}_2)}{dt}$$

一般来说,对于任意化学反应 $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons d\text{D} + e\text{E}$,总存在

$$\frac{1}{a} \frac{-dc(\text{A})}{dt} = \frac{1}{b} \frac{-dc(\text{B})}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc(\text{D})}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dc(\text{E})}{dt}$$

$$\frac{V_a}{a} = \frac{V_b}{b} = \frac{V_d}{d} = \frac{V_e}{e} = V$$

化学反应速度的单位如 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 等。

1.3.2 化学反应速度方程式

对于化学反应



反应速度

$$v = k c_{\text{A}}^m c_{\text{B}}^n$$

m 和 n 的数值都需要由实验来确定, k 为速度(率)常数。如果上述反应是基元反应(在反应中一步直接转化为产物的反应),则可以写成

$$v = k c_{\text{A}}^a c_{\text{B}}^b$$

$m+n$ 叫反应级数,如果只有一个反应物 A,且 $m=1$ 的一级反应,速度方程式为

$$v = k c_{\text{A}}$$

即

$$v = -\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = k c_{\text{A}}$$

解这个微分方程可得

$$c_{\text{A}} = c_{\text{A}_0} e^{-kt}$$

其中, c_{A_0} 为物质 A 的初始浓度,反应物消耗一半对应的时间叫半衰期,这里半衰期为