

普通化学

郭庆斌 冀芳 主编

PUTONG
HUAXUE



电子科技大学出版社

普通化学

郭庆斌 冀 芳 主编



电子科技大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

普通化学 / 郭庆斌, 冀芳主编. — 成都: 电子科技大学出版社, 2017.7

ISBN 978-7-5647-4789-3

I. ①普… II. ①郭… ②冀… 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 (2017) 第 168648 号

普通化学

郭庆斌 冀芳 主编

策划编辑 罗雅

责任编辑 熊晶晶

出版发行 电子科技大学出版社

成都市一环路东一段 159 号电子信息产业大厦九楼 邮编: 610051

主 页 www.uestcp.com.cn

服务电话 028-83203399

邮购电话 028-83201495

印 刷 成都市火炬印务有限公司

成品尺寸 185mm×260mm

印 张 12

字 数 310 千字

版 次 2017 年 7 月第一版

印 次 2017 年 7 月第一次印刷

书 号 ISBN 978-7-5647-4789-3

定 价 42.00 元

版权所有 侵权必究

前 言

普通化学是一门关于物质及其变化规律的基础课,是培养现代工程技术人员知识结构和能力的重要组成部分,也是连接化学和工程技术间的桥梁。学生掌握了必需的化学知识和理论,可以为以后的学习和工作提供必要的化学基础,并会分析和解决一些涉及化学的实际工程技术问题。

由于工科院校的普通化学课程学时少,课程的讲解不可能面面俱到,一本详略得当的教材显得尤为重要。我们结合传统化学科学的内容,本着精简经典、重基础理论、力求较高的科学性和系统性的原则编写了本教材。教材内容包括绪论、气体、化学热力学基础、化学动力学基础、化学反应限度(化学平衡、酸碱平衡、沉淀溶解平衡)、氧化还原反应、电化学基础、物质结构基础、配位化学基础、元素化学基础。教材内容由浅入深,循序渐进,注重基础,突出重点,便于学生的自学和创新能力的培养。

本书以循序渐进为原则编写梳理教材内容,各章节内容明确,每节中各级标题针对性强,问题阐述形成了逐条的观点或结论,易于学生明确掌握各知识点的精髓。本书注重和强调基本概念的理解,注重学生对化学知识的掌握,注重基本原理的应用,注重对学生分析问题、综合解决问题和思维能力的培养与提高。全书编写突出基本理论和基本概念的阐述,避免不必要的推导和证明,力求内容充实、体系完整、语言精练、重点突出。既便于教师教学,又利于学生自学,且有助于学生独立思考、分析归纳和总结能力的养成。

希望本教材在使用过程中,通过编者、作者和读者的共同努力,厚积薄发、推陈出新、细上加细、精益求精,不断丰富、不断完善、不断创新,力争成为同类教材中的精品。

编 者

目 录

第1章 绪论	1
1.1 化学的研究对象和重要作用	1
1.2 普通化学的内容及任务	4
1.3 如何学习普通化学	5
第2章 化学热力学基础	6
2.1 热力学基本概念与术语	6
2.2 化学反应热和反应焓变	9
2.3 吉布斯自由能和反应方向的判断	14
2.4 化学反应的限度与化学平衡	20
第2章习题	28
第3章 化学平衡原理	32
3.1 平衡状态与平衡常数	32
3.2 标准平衡常数的应用	35
3.3 化学平衡的移动	40
第3章习题	44
第4章 化学反应速率	47
4.1 化学反应速率的基本概念	47
4.2 反应速率理论简介	50
4.3 影响化学反应速率的因素	52
第4章习题	61
第5章 酸碱平衡	64
5.1 酸碱质子理论	64
5.2 电解质的解离平衡	68
5.3 缓冲溶液	76
5.4 酸碱指示剂	83
5.5 酸碱电子理论	86
第5章习题	87
第6章 沉淀溶解平衡	90
6.1 溶度积原理	90



6.2 沉淀的生成	92
6.3 分步沉淀与沉淀的转化	96
第6章习题	98
第7章 氧化还原反应	102
7.1 氧化还原反应	102
7.2 原电池与电极电势	106
7.3 电极电势的应用	111
7.4 元素电势图及其应用	115
第7章习题	117
第8章 配位化合物	121
8.1 配合物的基本概念	121
8.2 配位反应与配位平衡	124
8.3 配合物的价键理论	129
8.4 配合物的性质	141
第8章习题	141
第9章 原子结构与元素周期律	144
9.1 原子结构理论的发展	144
9.2 氢原子光谱和波尔理论	146
9.3 核外电子的运动状态	148
9.4 多电子原子的结构与周期律	152
9.5 元素基本性质的周期性变化规律	157
第9章习题	163
第10章 化学学科未来展望	165
10.1 无机化学	165
10.2 有机化学	170
10.3 物理化学	171
10.4 计算化学	178
10.5 高分子化学	179
10.6 分析化学	183
参考文献	186

第1章 绪 论

1.1 化学的研究对象和重要作用

化学与数学、物理等同,属于自然科学的基础课,是培养大学生基本素质的课程。

化学是在原子和分子水平上研究物质的组成、结构、性质、变化以及变化过程中的能量关系的学科。它涉及存在于自然界的物质——地球上的矿物、空气中的气体、海洋里的水和盐、动物身上找到的化学物质,以及由人类创造的新物质;它涉及自然界的变化——与生命有关的化学变化,还有那些由化学家发明和创造的新变化。

化学包含着两种不同类型的工作:一些化学家在研究自然界并试图了解它;同时,另一些化学家则在创造自然界不存在的新物质和寻找完成化学变化的新途径。

物质是一个广泛的哲学概念,它是不以人的主观意志为转移而客观存在的。大千世界是由各种各样、形形色色的物质所组成的。物质有两种基本形态:一种是具有静止质量的物质,叫作“实物”,如日月星辰、江河湖海、山岳丘陵、动植物、微生物、原子、分子、离子、电子等;另一种是只有运动质量没有静止质量的物质,叫作“场”,如引力场、电磁场、原子核内场等。实物和场是物质存在的两种基本形态,它们可以互相转化但不会被消灭,也不可能凭空创造出来。化学所研究的物质是实物。

物质永远处于不停的运动、变化和发展状态之中。世界上没有不运动的物质,也没有脱离物质的运动。物质的运动形式可以归纳为机械的、物理的、化学的、生命的和社会的五种。这些运动形式既互相联系,又互相区别,每一种运动形式都有其特殊的本质。化学主要研究物质的化学运动形式。

化学运动形式即化学变化的主要特征是生成了新的物质。但从物质构造层次讲,化学变化是在原子核不变的情况下,发生了原子的化分(即原有化学键或分子的破坏)和化合(新的化学键或分子的形成)而生成了新物质。核裂变或核聚变的核反应,虽然也有新物质生成,但它们不是原子层次的反应,故不属于化学变化。

因此,化学的研究对象应是在分子、原子或离子水平上,研究物质的组成、结构、性质、变化以及变化过程中能量关系的科学。

物质的各种运动形式是彼此联系的,并在一定条件下互相转化。物质的化学运动形式与其他运动形式也是有联系并互相转化的。化学变化总伴随有物理变化,生物过程总伴随着不间断的化学变化。因此,研究化学时还要结合到其他许多有关学科的理论 and 实践。



化学是一门古老而又年轻的科学。人类从懂得用火开始,就从野蛮进入了文明。燃烧是人类最早利用的化学反应。燃烧不仅改善了人类的饮食条件,而且也改善了人类的生活条件。人们利用燃烧反应制作了陶器、冶炼了青铜等金属。古代的炼丹家更是在寻求长生不老之药的过程之中使用了燃烧、煅烧、蒸馏、升华等化学基本操作。造纸、染色、酿造、火药等使人类生活质量提高的生产技术的发明,无一不是经历无数化学反应的结果。因此,化学从一开始就和人类的生活密切相关。当然,在古代化学表现出的是一种经验性、零散性和实用性的技术,化学尚没有成为一门科学。

17 世纪中叶以后,随着生产的迅速发展,积累了有关物质变化的知识。同时,数学、物理学、天文学等相关学科的发展促进了化学的发展。1661 年英国著名科学家 Boyle(波义耳)指出“化学的对象和任务就是寻找和认识物质的组成和性质”,化学这才走上了科学的道路。他明确地把化学作为一门认识自然的科学,而不是一种以实用为目的的技艺。18 世纪末,化学实验室开始有了较精密的天平,使化学科学从对物质变化的简单定性研究进入精密的定量研究。随后,相继发现了质量守恒定律、定组成定律、倍比定律等定律,为化学新理论的诞生打下了基础。19 世纪初,为了说明这些定律的内在联系,Dalton(道尔顿)和 Avogadro(阿伏加德罗)分别创立了原子论和分子学说。1869 年俄国著名化学家 Mendeleev(门捷列夫)提出了元素周期律,从此进入了近代化学的发展时期。19 世纪下半叶,物理学的热力学理论被引入化学,从宏观角度解决了化学平衡的问题。随着工业化的进程,出现了生产酸、碱、合成氨、染料以及其他有机化合物的大工厂,化工工业的发展更促使了化学科学的深入发展。20 世纪是化学取得巨大成就的世纪。1931 年,丹麦科学家 Bohr(玻尔)把量子的概念首先引入原子结构理论,成功地解释了氢原子光谱。1926 年,量子力学的建立冲破经典力学的束缚,开辟了现代原子结构理论发展的新历程。在此基础上,化学键理论及晶体结构的研究,都获得了新发展。物质结构理论的发展,使人们从微观上更深入地认识物质的性质与结构的关系,对于无机物、有机物的合成和各种新材料的研制,都具有指导作用。化学的研究对象从微观世界到宏观世界,从人类社会到宇宙空间不断地发展。无论在化学的理论、研究方法、实验技术以及应用等方面都发生了巨大的变化。

传统化学按研究对象和研究的内在逻辑不同,分为无机化学、有机化学、分析化学和物理化学四大分支,这些分支现在已经发生了相当大的演变。一方面,随着科学技术的进步和生产的发展,各门学科之间的相互渗透日益增强,化学已经渗透到农业、生物学、药学、环境科学、计算机科学、工程学、地质学、物理学、冶金学等很多领域,形成了许多应用化学的新分支和边缘学科,如农业化学、生物化学、医药化学、环境化学、地球化学、海洋化学、材料化学、计算化学、核化学、激光化学、高分子化学等;另一方面,原有的“四大分支”中的某些内容,已经发展成为一些新的独立分支,如热力学、动力学、电化学、配位化学、化学生物学、稀有元素化学、胶体化学等。这是生产不断发展和人类认识自然不断深化的必然趋势。

化学作为一门中心的、实用的和创造性的科学,它与社会的多方面的需求有关,也有人称“化学是一门使人类生活得更美好的学科”。因此化学的基本研究和国民经济各部门的紧密结合将产生巨大的生产力,并影响到每个人的生活。在现代生活中,特别是在人类的生产活动中,化学起着重要的作用。几乎所有的生产部门都与化学有密切联系。例如,运用对物



质结构和性质的知识,科学地选择使用原材料;运用化学变化的规律,可以研制各种新产品。又如,当前人类关心的能源和资源的开发、粮食的增产、人口的控制、环境的保护、海洋的综合利用、生物工程、化害为利、变废为宝等都离不开化学知识。现代化的生产和科学技术往往需要综合运用多种学科的知识,但它们都与化学有着密切的联系。以稀土元素为例,过去仅用于打火石、玻璃着色等方面,用途十分有限。20世纪50年代以来,由于人们采用离子交换和有机溶剂萃取技术,分离、提纯稀土产品获得成功,同时通过研究又不断发现了稀土元素及其化合物的许多优良性能,所以它的应用迅速扩展。在荧光材料、磁性材料、激光材料、超导材料、储氢材料、新型半导体材料、原子反应堆材料等方面,都显示出稀土元素的重要作用。我国是稀土储量最多的国家,稀土元素化学在材料科学中的迅速发展,必将对我国的现代化建设做出日益重要的贡献。目前,在人们使用的各种材料中,合成高分子材料已占一半以上,近些年来又有许多新发展,含有碳纤维、硼纤维的各种复合材料以及具有光、电、磁等功能的各种功能高分子材料,均在现代科技中发挥了重要作用。

在新能源的开发和利用方面,近年来许多国家对无污染的氢能源的研究和应用不断取得新的成果。可以预料,在不久的将来,会出现以氢能为主要能源的新时代。

化学与包括医学及农、林、牧、渔等大农业在内的生物科学的联系更为密切。植物体的根、茎、叶、花、果实、种子,动物体的骨骼、肌肉、脏器以及它们的各种体液都是由各种化学元素经过生理、生化等各种变化而构成的。农、林、果、渔、畜产品的初加工、深加工及其副产品和废物的综合利用;粮食、油料、蔬菜、水果、水产品、肉奶蛋等的储存保鲜;使用饲料添加剂、生长激素、微量元素、必需氨基酸等调节动植物有机体的生理过程,以提高农牧业产品的质量和产量;利用杀虫剂、杀菌剂、杀鼠剂保护植物不受害虫、病菌、啮齿类动物的侵害;利用各种兽药和疫苗防治畜禽疾病和传染病;卫生监督、环境监控、产品质量的检验;微量元素肥料和化学肥料的合理使用,土壤结构的改良;盐碱地的治理、污水的净化等,都离不开化学的基本原理、基本知识和基本操作技能。

伴随其他科学技术和生产水平的提高,新的精密仪器、现代化的实验手段和电子计算机的广泛应用,正在从描述性的科学向推理性的科学过渡,从定性科学向定量科学发展,从宏观现象向微观结构深入,较完整的化学体系正在逐步建立起来。目前,世界上出现的以信息技术、新型材料、新能源、海洋开发等新技术为主导的技术革命是与化学密切相关的,离开化学和化学工业的发展,这些新技术的发展和应用都是不可能的。

在未来25年中,我们将会看到化学为解决人类所面临的能源和粮食问题所做的贡献。化学将在研制高效肥料和高效农药,特别是与环境友好的生物肥料和生物农药,以及开发新型农业生产资料等方面发挥巨大作用。化学将在发展新能源和资源的合理开发及高效安全利用中起关键作用。在研制大规模、大功率的光电转换材料,推广太阳能的开发利用等方面发挥特别的作用。这些将改变人类能源消费的方式,同时提高人类生态环境的质量。化学也将在电子信息材料、生物医用材料、新型能源材料、生态环境材料和航空航天材料及复合材料的研究中发挥重大的作用。在发展量子计算机、生物计算机、分子器件和生物芯片等新技术中化学都将做出自己的贡献。化学将在克服疾病和提高人们的生活质量等方面进一步发挥重大的作用。在攻克高死亡率和高致残的心脑血管病、肿瘤、糖尿病以及艾滋病的进程



中,化学家将和医学工作者一起不断创造和研究包括基因疗法在内的新药物和新方法。

总之,化学是与人类生活各个方面、国民经济、科学技术各领域都有密切联系的基础学科。

1.2 普通化学的内容及任务

普通化学是理、工、农、医各相关学科专业人士所必须掌握的专业基础知识。许多专业基础课和专业课也与化学有着不可分割的联系。例如,材料分析测试技术,材料合成,材料化学,环境监测,水处理技术,大气、水污染控制,动物、植物生物化学,动物、植物生理学,病理学,药理学,土壤学,肥料学,植物保护学,饲料学,农畜产品加工学等专业基础课和专业课都需要一定的化学基础知识。化学在专业学习和专业工作中的重要意义,大家在今后的学习和实践中会有更深刻的体会。

为培养基础扎实,知识面宽、能力强、具有创新精神的高级人才,较为系统地学习化学基本原理、掌握必需的化学基本技能,了解它们在现代科学各个领域的应用是十分必要的。同时化学是一门充满活力和创造性的学科,通过化学课程的学习,不但可以使學生掌握一定的化学专业知识,而且有利于培养学生的创新思维能力和辩证唯物主义观点。

普通化学课程的主要内容包括以下几个部分。

(1) 理论部分。主要包括化学热力学、化学动力学和物质结构基础等。

(2) 应用部分。主要包括元素、化合物以及化学在相关领域中的具体应用等。

(3) 实验部分。主要是性质和理论的验证、重要数据的测定,以及训练实验基本操作和现代化仪器的使用等。

实际上,这三部分内容不是孤立的。在讲化学基本原理时要结合具体事例,在讲应用化学时也要用理论来进行分析,在进行化学实验时更离不开理论指导和应用化学的知识。

普通化学作为工科院校的公共基础课,对各专业学生有着共同的基本内容和要求。但由于专业不同,对化学的要求和学时也都不尽相同,因此学习的内容也有所差别。这主要体现在基础理论的深度不同、实验的数目以及应用领域的不同。普通化学的学习目标:学生通过普通化学课程的学习,掌握化学科学的基本内容,了解化学变化的基本规律,学会运用宏观理论中的化学热力学与化学动力学知识,计算化学反应中的能量变化,继而判断化学反应的方向、限度、速度及反应历程,以及化学反应与外界条件的关系等,从而优化化学反应的条件;学会应用微观理论知识,去揭示物质的组成、结构及其性质与变化规律的关系;正确处理各类化学平衡(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡)的移动及平衡之间的转换,从而解决生产、科研中的实际问题,为进一步学习各门有关的专业课程打下基础。

普通化学的教学任务:通过本课程学习,使学生掌握与材料科学、环境科学、农林科学、生物科学等有关的化学基本理论、基本知识、基本技能;重点掌握四大平衡理论的原理,了解这些理论、知识和技能在专业中的应用,为后续课程的学习和今后的工作打下良好的化学基础;同时扩大学生的知识面,明确化学在各学科发展中的地位和作用。

总之,在教学中培养学生自学能力、分析和解决日常生活和生产实践中一些化学问题的



能力,以及培养学生严谨的科学态度和习惯,是普通化学教学的重要任务。

1.3 如何学习普通化学

普通化学作为一门重要的基础课,深入而扎实地学习和掌握其基础理论和基本概念,并在学习有关知识的基础上,创新性地思维,创造性地学习,是普通化学学习中十分重要的环节。

(1)学习中要注重基本概念和基本理论的理解和应用。在学习某一内容时,首先要注意研究的对象和背景,弄清问题是怎样提出的,用什么办法解决问题,结果如何,有什么实际意义和应用。然后再研究细致的内容、推导过程、实验步骤等,这样才能抓住要领。

(2)培养自学能力。知识财富的创造速度非常之快,每隔3~5年翻一番。在校期间学习的知识肯定远远不能满足将来从事工作所必需的很多知识。这就需要从事具体工作的个体具有不断地学习、更新知识来适应社会的能力。增加自己的竞争力,即运用已有知识创造性地解决问题的能力和发现新知识的能力,因此自学能力的培养及形成显得非常重要。掌握知识是提高自学能力的基础,而提高自学能力又能将知识系统化。每学完一章,应对该章内容进行书面总结,包括基本概念、基本原理、基本公式和有关计算,弄清该章的主要内容。此外,有目的地看一些杂志或参考书,有助于加深对某一知识的理解,并拓宽自己的知识面。

(3)必须理论与实验并重。化学是一门以实验为基础的学科,许多化学的理论和规律很大一部分是从实验总结出来的。既要重视理论的掌握,又要重视实验技能的训练,努力培养实事求是、严谨治学的科学态度。在化学课程的教学环节设置中,分别设有理论课和实验课,它们是一个整体,互相补充、完善,在学习中不能偏废。实验可以加深感性认识,而理论可以加深对感性认识的理解。

(4)了解学科的前沿与发展。在学习中,应了解化学学科的自身继续发展与相关学科的融合发展,了解化学与其他学科的纵横交叉。这有利于拓展知识面,开阔眼界。要针对人类健康、生产和生活中所接触到的一些自然现象和热门问题进行知识原理的学习、研究方法的掌握、前沿热点的跟踪。

第2章 化学热力学基础

2.1 热力学基本概念与术语

这些基本概念不仅对热力学有意义,也是学习所有化学的基础。

2.1.1 系统和环境

为了研究问题的方便,明确讨论对象,人们常常把一部分物质或空间与其余的物质或空间分开,被划分出来作为我们研究对象的这一部分,就称为体系,又称系统。而系统以外与系统密切相关的部分则称为环境。

例如,我们研究杯子中的 H_2O ,则 H_2O 是系统,水面上的空气、杯子均为环境。当然,桌子、房屋、地球、太阳也均为环境。但我们着眼于和系统密切相关的环境,即为空气和杯子等。又如,若以 N_2 和 O_2 混合气体中的 O_2 作为系统,则 N_2 是环境,容器也是环境。研究硫酸铜与氢氧化钠在水溶液中的反应,含有这两种物质的溶液就为系统,而溶液以外的其他部分如烧杯、溶液上方的空气等,则属环境。

系统和环境之间有时有界面,如 H_2O 和杯子;有时又无明显界面,如 N_2 和 O_2 之间。此时,可以设计一个假想的界面。

由于人们研究的系统中能量变化关系、系统中化学反应的方向以及系统中物质的组成和变化等属于热力学性质范畴的问题,故常常把系统称为热力学系统。

根据系统与环境间物质和能量交换情况的不同,可将热力学系统分为三种。

(1) 敞开系统。系统与环境间既有物质交换又有能量交换,如杯中热水,无盖时。

(2) 封闭系统。系统与环境间只有能量交换没有物质交换,如杯中热水,有盖时。

(3) 隔离系统。系统与环境间既无物质交换也无能量交换。绝热、密闭的恒容系统即为隔离系统,如理想保温杯。应当指出,真正的隔离系统是不存在的,热力中有时与系统有关的环境和系统合并在一起看作是一个超大的隔离系统。

热力学上研究得较多的是封闭系统。

2.1.2 状态和状态函数

1. 状态和状态函数

系统的状态是系统所有宏观性质如压力(P)、温度(T)、密度(ρ)、体积(V)、物质的量



(n)以及本章将要介绍的热力学能(U)、焓(H)等宏观物理量的综合表现。当所有这些宏观物理量都不随时间改变时,则系统处于一定状态。反之,当系统处于一定状态时,这些宏观物理量都具有确定值。

我们把这些体现系统存在状态的宏观物理量称为系统的状态函数。系统的某个状态函数或若干状态函数发生变化时,系统的状态也随之发生变化。状态函数之间是相互联系、相互制约的,具有一定的内在联系。例如,理想气体的某一状态就是 p 、 V 、 n 、 T 这些状态函数的综合表现,它们的内在联系就是理想气体状态方程 $pV = nRT$ 。由于系统的多种性质之间有一定的联系,例如, $pV = nRT$ 就描述了理想气体 p 、 V 、 T 和 n 之间的关系,所以描述系统状态时,并不需要罗列出系统的所有性质。可根据具体情况,选择必要的能确定系统状态的几个性质就可以。

2. 状态函数的特点

状态函数的重要特点如下。

- (1) 状态一定,其值一定。状态函数是状态的单值函数。状态变化,状态函数值也随之变化。
- (2) 殊途同归,值变相等。当系统的始态和终态确定后,某状态函数的改变值只取决于系统的始态和终态,与过程变化所经历的具体途径无关。
- (3) 周而复始,值变为零。

2.1.3 过程和途径

系统的状态发生变化,从始态到终态,我们说经历了两个热力学过程,即系统的某些性质发生变化时,这种变化就简称过程。

若系统在定温条件下发生了状态变化,我们说系统的变化为“定温过程”,同样理解“定压过程”“定容过程”。若系统变化时和环境之间无热量交换,则称之为“绝热过程”。

完成一个热力学过程,可以采取不同的方式。我们把每种具体的方式,称为一种途径。过程着重始态和终态,而途径着重于具体方式。一个过程可以由许多途径来实现,但无论经历哪种途径,状态函数的改变值是相同的。

例如,由 $p_1 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_1 = 2 \text{ L}$ (始态),经定温过程变到 $p_2 = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_2 = 1 \text{ L}$ (终态),可以经历不同的途径,如图 2-1 所示。

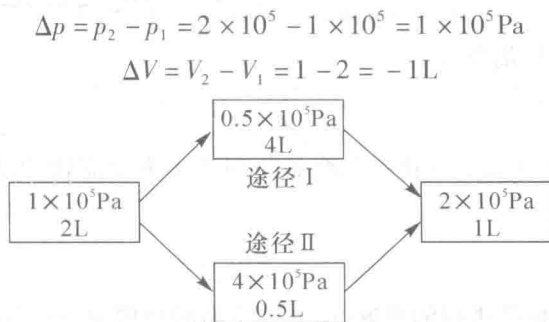


图 2-1



1. 定温过程

系统的始态与终态的温度相同,并且过程中始终保持这个温度,这种过程叫定温过程。

2. 定压过程

系统的始态与终态的压力相同,并且过程中始终保持这个压力,这种过程叫定压过程。

3. 定容过程

系统的始态与终态的体积相同,并且过程中始终保持同样的体积,这种过程叫定容过程。

4. 循环过程

系统由始态出发,经过一系列变化,又回到原来的状态,这种始态和终态相同的变化过程称为循环过程。

2.1.4 化学反应计量式和反应进度

1. 化学反应计量式

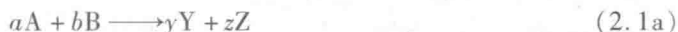
根据质量守恒定律,用规定的化学符号和化学式来表示化学反应的式子,叫作化学反应计量方程式或化学反应计量式。要正确地书写化学反应计量式应做到以下几点。

(1) 根据实验事实,正确写出反应物和生成物的化学式。

(2) 反应前后原子的种类和数量保持不变,即满足原子守恒;如果是离子方程式还要满足电荷守恒。

(3) 要标明物质的聚集状态。 g 表示气态, l 表示液态, s 表示固态, aq 表示水溶液。只有在不会引起误解或混淆的情况下才可以省略聚集状态的表征符号。

依据规定,化学反应计量式中反应物和生成物前的“系数”称为化学计量数,以 ν_b 表示, ν_b 是量纲为 1 的量。并规定:对于反应物化学计量数为负,对于生成物化学计量数为正。对任一反应:



可以写成



即

$$\nu_A = -a, \nu_B = -b, \nu_Y = y, \nu_Z = z$$

则反应式(2.1a)可以简化为

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (2.1b)$$

式中, B 代表任意的反应物和生成物。上式的物理意义为反应物的减小或增加等于生成物的增加或减少。

2. 反应速度

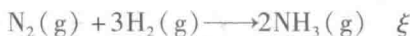
为了更清楚地讨论化学进行的程度,引入一个新的物理量——反应进度(ξ),其定义为

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} \quad (2.2)$$



式中, $n_B(0)$ 和 $n_B(\xi)$ 分别代表反应进度 $\xi=0$ (反应未开始) 和 $\xi=\xi$ 时 B 的物质的量。

由上式可以看出反应进度(ξ)的单位为 mol。例如反应:

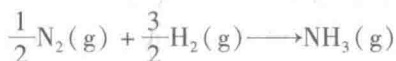


开始时 n_B/mol 3.0 10.000

t 时 n_B/mol 2.0 7.0 2.0 ξ

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{N}_2)}{V(\text{N}_2)} = \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{V(\text{H}_2)} = \frac{\Delta n(\text{NH}_3)}{V(\text{NH}_3)} = \frac{(2.0 - 3.0)\text{mol}}{-1} = \frac{(7.0 - 10.0)\text{mol}}{-3} = \frac{(2.0 - 0)}{2} = 1\text{mol}$$

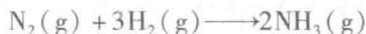
从上面的简单计算可以看出, 无论用反应物还是生成物中的任何物质的量的变化量计算反应进度 ξ , 结果都是相同的。要特别明确的是, 反应进度 ξ 和化学反应计量相对应。若反应的化学计量式发生变化时, 即使 Δn_B 不变, ξ 也将不同。如果将上述合成氨的反应计量式写出:



$$\text{则 } t \text{ 时} \quad \xi' = \frac{\Delta n(\text{N}_2)}{V(\text{N}_2)} = \frac{(2.0 - 3.0)\text{mol}}{-1/2} = 2\text{mol}$$

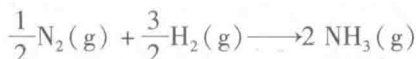
因此可知, 反应进度与反应计量式的表示密切相关, 反应进度是以反应式为单元来表示反应进度的程度的。

当反应按所反应的系数比例进行了一个单位的化学反应时, 即 $\Delta n_B/V_B = 1\text{mol}$, 这时反应就等于 1mol。所以按反应式:



$\xi = 1\text{mol}$, 即表示 1mol N_2 与 3mol H_2 反应生成 2mol NH_3 。

而对于反应式:



$\xi = 1\text{mol}$, 即表示 0.5mol N_2 与 1.5mol H_2 反应生成 1mol NH_3 。

2.2 化学反应热和反应焓变

化学反应的进行大都伴随吸热或放热。发生化学反应时, 如果体系不做非体积功, 当反应终态的温度恢复到反应始态的温度时, 体系所吸收或放出的热量, 称为该化学的反应热。

2.2.1 热力学第一定律

热力学第一定律的主要内容就是众所周知的能量守恒定律, 它是人类经验的总结, 在 19 世纪中叶为大量精确的实验所证明。其文字叙述如下: 自然界一切物质都有能量, 在任何过程中能量不会自生自灭, 只能从一种形式转化为另一种形式, 从一个物体传递给另一个物体, 而在转化和传递过程中能量总值不变。



在封闭体系中,体系由始态(内能 U_1)变到终态(内能为 U_2)的过程中从环境吸热 Q ,对环境做功 W ,根据能量守恒定律,体系内能非的变化

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (2.3)$$

式(2.3)就是热力学第一定律的数学表示。它的含义是指封闭体系内能的增量等于体系和环境之间的热和功之和。

【例1】在100kPa及373K时,水的汽化热为 $40.60\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,计算该条件下1mol水完全气化时体系热力学能的变化值。

解:体系吸热 $Q = 40.6\text{kJ}$,体系所做的功等于水气化由于体积膨胀所做的定压体积功, $W_{\text{体}} = -p\Delta V \approx -nRT$ (忽略液态水的体积)。由热力学第一定律可知:

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q + W = Q - nRT \\ &= 40.6 - 1 \times 8.31 \times 10^{-3} \times 373 \\ &= 37.5(\text{kJ})\end{aligned}$$

计算结果说明,水气化过程体系的热力学能增加。

【例2】某系统从始态到终态,从环境吸热200kJ,同时对环境做功300kJ,求系统和环境的热力学能改变量。

解:①对系统:已知 $Q_{(\text{系统})} = +200\text{kJ}$, $W_{(\text{系统})} = -300\text{kJ}$

所以 $\Delta U_{(\text{系统})} = Q + W = 200 + (-300) = -100(\text{kJ})$

②对环境:已知 $Q_{(\text{环境})} = -200\text{kJ}$, $W_{(\text{环境})} = +300\text{kJ}$

所以 $\Delta U_{(\text{环境})} = Q + W = -200 + 300 = 100(\text{kJ})$

$\Delta U_{(\text{宇宙})} + \Delta U_{(\text{系统})} + \Delta U_{(\text{环境})} = -100 + 100 = 0$

计算结果表明:在转化和传递过程中能量的总值不变。

2.2.2 定容、定压反应热

对于一个化学反应,在等温定容(或等温定压),且只做体积的条件下,化学反应吸收或放出的热量称为化学反应定容反应热(或定压反应热),通称反应热。

1. 定容反应

在定容,不做非体积功的条件下,这时的反应热即为定容反应热,用符号 Q_v 表示。因为 $\Delta V = 0$ 、 $W' = 0$,所以 $W = 0$,根据式2.3得

$$Q_v = \Delta U \quad (2.4)$$

式(2.4)是热力学第一定律在定容、只做体积功条件下的特殊形式。它表明 $\Delta V = 0$, $W' = 0$,定容反应热等于体系热力学能增量。也就是说,只要确定了过程定容和只做体积功的特征, Q_v 就只决定于体系的初终状态。

2. 定压反应热与焓

在定压、只做体积功的条件下,这时的反应热即为定压反应热,用符号 Q_p 表示。因为定压 $W' = 0$,所以

$$W = W_{\text{体积}} = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -(p_2 V_2 - p_1 V_1)$$



将该式代入 2.3 得

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U - W = (U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1) \\ &= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \end{aligned}$$

因为 U 、 p 、 V 都是状态函数,其组合 $U + pV$ 也必为状态函数。为方便起见,将它定义为一个新的状态函数——焓,并用符号 H 表示,即

$$H = U + pV \quad (2.5)$$

于是有

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.6)$$

式中, H_1 、 H_2 分别表示定压条件下体系始态和终态的焓值, ΔH 是焓的增量,称为焓变, H (ΔH) 与 U 一样具有能量单位,体系的容量性质。 ΔH 只与体系的始态和终态有关,而且 ΔH 可测定。式 2.6 表明在定压和只做体积功条件下,定压反应热 Q_p 等于体系的焓变 ΔH 。同时也说明,只要确定了过程定压和只做体积功的条件, Q_p 只取决于体系的始态和终态。

3. Q_p 与 Q_v 的关系

由热力学第一定律可得

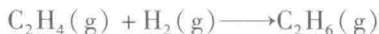
$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_p + W = Q_p - p\Delta V \\ Q_p &= \Delta U + p\Delta V \end{aligned}$$

显然,定压反应 Q_p 不等于体系热力学能的变化,对于有气体参加的反应,设气体服从理想气体状态方程,根据 $pV = nRT$,则:

$$\begin{aligned} p\Delta V &= n_{\text{生成物}} RT - n_{\text{反应物}} RT \\ Q_p &= \Delta U + \Delta n RT \end{aligned} \quad (2.7)$$

式中, Δn 为气态生成物的物质的量与气态反应物的物质的量之差。

【例 3】在 298K 和 100kPa 的定压下, 0.5mol $C_2H_4(g)$ 和 $H_2(g)$ 按下式进行反应, 放热 68.49kJ。



若 1mol $C_2H_4(g)$ 进行如上反应, 试求: (1) ΔH ; (2) ΔU (设气体服从理想气体状态方程)。

解: (1) 由于反应在定压和只做体积功的条件下进行, 因此 0.5mol $C_2H_4(g)$ 进行反应时

$$\Delta H_1 = Q_p = -68.49 \text{ kJ}$$

则 1mol $C_2H_4(g)$ 进行反应

$$\Delta H = 2\Delta H_1 = 2 \times (-68.49) = -136.98 \text{ (kJ)}$$

(2) 由式(2.7)

$$\Delta H = \Delta U + (n_{\text{生成物}} - n_{\text{反应物}}) RT = \Delta U + \Delta n RT$$

所以

$$\begin{aligned} -136.98 \text{ kJ} &= \Delta U + (1 - 2) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} \\ \Delta U &= -134.50 \text{ (kJ)} \end{aligned}$$

可见,反应的 ΔH 与 ΔU 相差不大,说明 $p\Delta V$ 是一个很小的数值。对于液相及固相反应, ΔV 极小, $p\Delta V$ 可以忽略不计,于是 ΔH 与 ΔU 在数值上近似相等。