



高等学校教学用书

# 大学化学

王林山 牛盾 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

# 大学化学

王林山 牛 盾 主编

北 京  
冶金工业出版社  
2005

## 内 容 简 介

本教材的主要内容包括化学反应的基本规律、溶液中的化学平衡、电化学、物质结构、单质与无机化合物、材料与化学、工业化学、环境与生命科学。目的是使读者了解化学的基本理论、基本知识和基本技能,能在工程技术中以化学的观点观察物质变化的现象,对一些与化学有关的工程技术中的实际问题,有初步的分析能力;运用化学的理论、观点和方法,关注环境、能源、材料和生命科学中的重大社会课题,培养学生科学的思维方法和创新能力。

本教材适用于高等学校化学、化工专业以外的所有理工科专业。读者可以根据自身专业的特点,选学相应的章节。

## 图书在版编目(CIP)数据

大学化学/王林山,牛盾主编. —北京:冶金工业出版社,2005.8

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-3756-8

I. 大… II. ①王… ②牛… III. 化学—高等学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 047763 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 王之光 美术编辑 李 心

责任校对 栾雅谦 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2005 年 8 月第 1 版,2005 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 13 印张; 309 千字; 194 页; 1—3000 册

20.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

# 编写说明

为适应现代化对高等教育的要求,大学中化学基础教育的教学内容的改革,在国内十分活跃。化学自19世纪初成为一门科学,经过200年的积累和发展,化学理论与知识浩如烟海,在短短的几十学时中不可能将所有内容都编入教材灌输给学生,重要的是通过对化学理论和知识的介绍,使学生掌握化学这门科学研究问题的方式方法,并逐步建立起化学反应的观点。

本教材与原有教材相比,在内容上有较大变化。(1)压缩基础理论部分篇幅,定性地介绍一些重要的化学理论,删去旧教材中的定量计算部分。(2)基础知识部分,大幅度增加能源、材料、环境、生命知识等内容。原有教材对这些方面的知识只是简单介绍,而且只是作为选学内容。本教材专设章节讲授金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料、能源、环境、生命,并增加了摩擦与润滑、胶粘剂与涂料、食物与健康、日用品等章节,以适应部分工科和文科专业对这方面化学知识的需要。

本教材在内容及其编排上,突出以下几个特点:内容精练,紧跟时代,科学思维,适用面广。(1)内容精练,是指精选教学内容。有加强必然有削弱,在内容选取上有增有减。增加科学前沿和高新技术的内容,减少或降低某些理论的深度,降低理论计算的难度,删除繁杂的计算。(2)紧跟时代,目的是培养学生的创新意识和精神,为培养创新能力打下良好基础。为此,教材要反映科学技术的新发现、新成就及发展前景,使学生产生兴趣,并从中得到启发和动力。(3)科学思维,是使学生了解科学发展的一般规律,并用发展的观点看待科学。化学是实验的科学,一切化学理论和知识都来源于实验。要让学生树立“科学是发展的”观点,而不能用机械教条的观点,把科学看成是一成不变的。教师的首要目的不是灌输知识,而是培养学生能力,使学生能够自主学习知识、技能。(4)教材的知识面宽,既包括传统的化学基本理论,又包括科学前沿和高新技术中与化学有关的知识。

参加本教材编写的有:王林山(第3章),牛盾(第1章),李光禄(第2章,第7章1~3节),张霞(第4、6、8章),王毅(第5章、第7章4节)。全书由王林山、牛盾主编。

本教材在编写过程中,得到了教研室全体人员的支持和参与。

教材中难免有不当之处,恳请使用本教材的老师和同学批评指正。

编者  
于沈阳南湖  
2005年4月

# 目 录

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| <b>1 化学反应的基本规律</b>        | <b>1</b>  |
| 1.1 化学反应中的能量关系            | 1         |
| 1.1.1 基本概念                | 1         |
| 1.1.2 热力学第一定律             | 2         |
| 1.2 化学反应的热效应              | 2         |
| 1.2.1 热化学方程式              | 3         |
| 1.2.2 盖斯定律                | 3         |
| 1.2.3 标准摩尔生成焓与标准焓变        | 4         |
| 1.3 化学反应的方向               | 5         |
| 1.3.1 自发反应                | 5         |
| 1.3.2 熵和熵变                | 5         |
| 1.3.3 化学反应自发过程的判断和吉布斯函数变  | 7         |
| 1.4 化学平衡                  | 9         |
| 1.4.1 可逆反应与化学平衡           | 9         |
| 1.4.2 标准平衡常数              | 10        |
| 1.4.3 气体分压定律              | 10        |
| 1.4.4 标准吉布斯函数和标准平衡常数之间的关系 | 11        |
| 1.4.5 有关平衡常数的计算           | 11        |
| 1.4.6 化学平衡的移动             | 12        |
| 1.5 化学反应速率                | 14        |
| 1.5.1 反应速率的表示方法           | 14        |
| 1.5.2 影响反应速率的因素           | 15        |
| 1.5.3 反应速率理论简介            | 17        |
| 问题与习题                     | 19        |
| <b>2 溶液中的化学平衡</b>         | <b>25</b> |
| 2.1 稀溶液的通性                | 25        |
| 2.1.1 蒸气压下降               | 25        |
| 2.1.2 沸点上升和凝固点下降          | 26        |
| 2.1.3 渗透压                 | 27        |
| 2.2 酸碱理论                  | 29        |
| 2.2.1 酸碱质子理论              | 29        |
| 2.2.2 酸碱电子理论              | 31        |

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| 2.2.3 软硬酸碱理论·····         | 31        |
| 2.3 弱电解质的解离平衡·····        | 32        |
| 2.3.1 解离平衡及解离常数·····      | 32        |
| 2.3.2 多元弱酸的解离平衡·····      | 34        |
| 2.3.3 缓冲溶液·····           | 35        |
| 2.4 强电解质的电离·····          | 36        |
| 2.4.1 强电解质的电离·····        | 36        |
| 2.4.2 活度·····             | 37        |
| 2.5 沉淀与溶解平衡·····          | 37        |
| 2.5.1 溶度积和溶解度·····        | 38        |
| 2.5.2 溶度积规则及其应用·····      | 39        |
| 2.6 氧化还原反应·····           | 41        |
| 2.6.1 氧化数·····            | 41        |
| 2.6.2 氧化还原反应方程式的配平·····   | 42        |
| 2.6.3 氧化还原反应的应用·····      | 44        |
| 2.7 配合物和配离子的解离平衡·····     | 45        |
| 2.7.1 配合物的组成·····         | 45        |
| 2.7.2 配离子的解离平衡·····       | 46        |
| 问题与习题·····                | 47        |
| <b>3 电化学·····</b>         | <b>51</b> |
| 3.1 原电池·····              | 51        |
| 3.1.1 原电池·····            | 51        |
| 3.1.2 电极·····             | 52        |
| 3.2 电极电势·····             | 53        |
| 3.2.1 电极电势的产生·····        | 53        |
| 3.2.2 电极电势的确定·····        | 54        |
| 3.3 Nernst 方程·····        | 55        |
| 3.3.1 原电池电动势的计算·····      | 55        |
| 3.3.2 电极电势的计算·····        | 56        |
| 3.4 电极电势的应用·····          | 57        |
| 3.4.1 判断氧化剂、还原剂的相对强弱····· | 57        |
| 3.4.2 判断氧化还原反应进行的方向·····  | 57        |
| 3.4.3 计算氧化还原反应进行的程度·····  | 58        |
| 3.4.4 元素电势图及其应用·····      | 59        |
| 3.5 化学电源·····             | 61        |
| 3.5.1 干电池·····            | 61        |
| 3.5.2 蓄电池·····            | 61        |

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| 3.5.3 燃料电池 .....        | 62         |
| 3.6 电解及其应用 .....        | 62         |
| 3.6.1 电解 .....          | 62         |
| 3.6.2 电镀 .....          | 63         |
| 3.6.3 电抛光 .....         | 63         |
| 3.6.4 阳极氧化 .....        | 63         |
| 3.7 腐蚀与防护 .....         | 64         |
| 3.7.1 金属的腐蚀 .....       | 64         |
| 3.7.2 金属的防护 .....       | 65         |
| 问题与习题 .....             | 66         |
| <b>4 物质结构</b> .....     | <b>70</b>  |
| 4.1 原子结构 .....          | 70         |
| 4.1.1 玻尔理论 .....        | 70         |
| 4.1.2 波粒二象性 .....       | 70         |
| 4.1.3 薛定谔方程 .....       | 71         |
| 4.1.4 4个量子数 .....       | 71         |
| 4.1.5 原子轨道 .....        | 73         |
| 4.1.6 电子云 .....         | 73         |
| 4.1.7 多电子原子核外电子排布 ..... | 74         |
| 4.1.8 元素周期表 .....       | 76         |
| 4.1.9 元素周期律 .....       | 76         |
| 4.2 分子结构 .....          | 79         |
| 4.2.1 化学键参数 .....       | 79         |
| 4.2.2 共价键 .....         | 81         |
| 4.2.3 离子键 .....         | 85         |
| 4.2.4 金属键 .....         | 86         |
| 4.3 分子间作用力 .....        | 87         |
| 4.3.1 分子的极性和变形性 .....   | 88         |
| 4.3.2 分子间力 .....        | 90         |
| 4.3.3 氢键 .....          | 91         |
| 4.4 晶体结构 .....          | 92         |
| 4.4.1 晶体基本类型 .....      | 92         |
| 4.4.2 离子晶体 .....        | 92         |
| 4.4.3 混合型晶体 .....       | 95         |
| 4.4.4 实际晶体 .....        | 96         |
| 问题与习题 .....             | 97         |
| <b>5 单质与无机化合物</b> ..... | <b>101</b> |

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| 5.1 单质的存在和制取 .....         | 101        |
| 5.1.1 单质的存在 .....          | 101        |
| 5.1.2 单质的制取 .....          | 102        |
| 5.2 单质的性质 .....            | 102        |
| 5.2.1 s 区元素的单质 .....       | 103        |
| 5.2.2 p 区元素的单质 .....       | 104        |
| 5.2.3 d 区和 ds 区元素的单质 ..... | 107        |
| 5.2.4 镧系和锕系金属 .....        | 110        |
| 5.3 二元无机化合物 .....          | 111        |
| 5.3.1 氢化物 .....            | 112        |
| 5.3.2 卤化物 .....            | 113        |
| 5.3.3 氧化物 .....            | 116        |
| 5.3.4 硫化物 .....            | 118        |
| 5.3.5 碳、氮、硼化合物 .....       | 119        |
| 5.4 含氧酸及其盐 .....           | 121        |
| 5.4.1 含氧酸 .....            | 121        |
| 5.4.2 含氧酸盐的热稳定性 .....      | 122        |
| 5.4.3 含氧酸盐的氧化还原性 .....     | 123        |
| 5.4.4 硅酸及其盐 .....          | 125        |
| 问题与习题 .....                | 126        |
| <b>6 材料与化学 .....</b>       | <b>130</b> |
| 6.1 金属材料 .....             | 130        |
| 6.1.1 金属单质 .....           | 130        |
| 6.1.2 合金 .....             | 131        |
| 6.2 无机非金属材料 .....          | 133        |
| 6.2.1 传统的无机材料 .....        | 133        |
| 6.2.2 先进的无机材料 .....        | 136        |
| 6.3 有机高分子材料及复合材料 .....     | 138        |
| 6.3.1 高分子化合物的结构和特性 .....   | 138        |
| 6.3.2 合成高分子材料 .....        | 141        |
| 6.3.3 功能高分子 .....          | 142        |
| 6.3.4 复合材料 .....           | 143        |
| 6.4 纳米材料 .....             | 145        |
| 6.4.1 纳米材料的定义及发展概况 .....   | 145        |
| 6.4.2 纳米材料的特性 .....        | 146        |
| 6.4.3 纳米材料的化学制备方法 .....    | 147        |
| 6.4.4 纳米材料的应用 .....        | 148        |



|                    |            |
|--------------------|------------|
| 问题与习题              | 150        |
| <b>7 工业化学</b>      | <b>152</b> |
| 7.1 能源             | 152        |
| 7.1.1 能源分类         | 152        |
| 7.1.2 化石能源         | 152        |
| 7.1.3 氢能源          | 154        |
| 7.1.4 新型能源         | 154        |
| 7.2 摩擦与润滑          | 155        |
| 7.2.1 摩擦的分类        | 156        |
| 7.2.2 摩擦产生的机理      | 156        |
| 7.2.3 磨损           | 157        |
| 7.2.4 润滑           | 157        |
| 7.2.5 润滑剂          | 158        |
| 7.3 胶粘剂与涂料         | 159        |
| 7.3.1 胶粘剂          | 159        |
| 7.3.2 涂料           | 160        |
| 7.4 日用品            | 163        |
| 7.4.1 衣物           | 163        |
| 7.4.2 洗涤剂          | 166        |
| 7.4.3 化妆品          | 167        |
| 问题与习题              | 169        |
| <b>8 环境与生命科学</b>   | <b>171</b> |
| 8.1 环境污染及防治        | 171        |
| 8.1.1 大气污染及其防治     | 171        |
| 8.1.2 水体污染及其防治     | 174        |
| 8.1.3 土壤污染及其防治     | 175        |
| 8.2 食物与健康*         | 176        |
| 8.2.1 食物营养         | 176        |
| 8.2.2 营养成分         | 176        |
| 8.2.3 食品中的化学制品     | 178        |
| 8.3 生命科学           | 179        |
| 8.3.1 生物体中的化学元素    | 179        |
| 8.3.2 氨基酸、蛋白质和酶    | 179        |
| 8.3.3 核酸、DNA 与 RNA | 181        |
| 8.3.4 基因工程与遗传信息    | 182        |
| 8.3.5 药物           | 183        |
| 8.3.6 毒品           | 184        |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 问题与习题.....                     | 186 |
| <b>附 录</b> .....               | 187 |
| 附表 1 常用物理常数 .....              | 187 |
| 附表 2 标准生成焓、标准生成吉布斯函数和标准熵 ..... | 187 |
| 附表 3 弱酸弱碱在水溶液中的解离常数 .....      | 189 |
| 附表 4 溶度积常数 .....               | 190 |
| 附表 5 标准电极电势 .....              | 190 |
| 附表 6 配合物的稳定常数 .....            | 192 |
| <b>参考文献</b> .....              | 193 |

# 1 化学反应的基本规律

化学是研究物质的组成、结构、性质及变化规律和变化过程中能量关系的学科。化学热力学与化学动力学是研究化学反应的两个方面。本章要解决这样几个问题:首先,当把几种物质放在一起时,在一定条件下能否发生化学反应,若能反应,反应过程中能量有无变化;其次,反应进行的快慢如何,反应进行的限度如何。

## 1.1 化学反应中的能量关系

### 1.1.1 基本概念

#### 1.1.1.1 系统与环境

在用热力学的方法研究问题时,首先要确定研究对象的范围和界限。热力学把被研究的对象称为系统,系统以外与系统密切相联系的部分叫做环境。系统的确定是根据研究的需要人为划分的。例如,研究硝酸银与氯化钠在水溶液中的反应。把这两种溶液放在小烧杯中,那么溶液就是一个系统,而溶液之外的与之有关的其他部分(烧杯、溶液上方的空气等)都是环境。按照系统和环境之间物质和能量的交换情况,将系统分为以下3种:

- (1) 敞开系统。系统与环境之间既有物质交换又有能量交换。
- (2) 封闭系统。系统与环境之间只有能量交换而没有物质交换。
- (3) 孤立系统。系统与环境之间既没有物质交换也没有能量交换。

系统中任何具有相同的物理和化学性质的部分称为相。相与相之间有明显的界面存在,但系统与环境可能有界面,也可能没有界面。

#### 1.1.1.2 状态和状态函数

热力学用系统的性质来确定系统的状态,也就是说系统的性质(如温度、压力、体积、质量等)总和决定了系统的状态。系统的性质一定时,系统的状态也就确定了。若系统中某一性质改变了,系统的状态也就必然改变,通常就把这些用来描述系统状态性质的函数称为状态函数。状态函数决定于状态本身,而与变化过程的具体途径无关。系统的状态确定了,状态函数就有一定的数值。例如:一种气体使其温度由300 K变到380 K,可以先将气体升温到400 K,然后降到380 K。或先降到280 K再升温到380 K,体系的温度变化都是80 K。 $\Delta T$ 只决定于起始状态和最终状态,它与变化所经历的途径无关。

由于系统的多种性质之间有一定的联系,例如: $pV = nRT$ 就描述了理想气体的 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$ 4个量之间的关系。所以描述系统的状态并不需要罗列出它所有的性质。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了。

#### 1.1.1.3 内能、热和功

内能是系统内部能量的总和(又称热力学能)。用符号 $U$ 表示,单位为J/mol(或

kJ/mol)。它仅取决于系统的状态,系统的状态一定,它就有确定的值,也就是说内能是系统的状态函数。

系统内部各质点的运动和相互作用是很复杂的。所以内能的绝对值目前还无法测定,但系统的状态变化时,内能的变化量是可以测定的。内能的变化量可由变化过程中系统和环境所交换的热和功的数值来确定。

热和功是系统的状态变化时与环境交换能量的两种不同形式。热是由于温度的不同,在系统与环境之间交换的能量,用符号  $Q$  表示。通常规定:系统从环境吸收热量  $Q$  为正值,系统放出热量  $Q$  为负值。系统与环境之间除了热以外,以其他形式交换的能量统称为功,用符号  $W$  表示。并规定:系统对环境做功  $W$  为负值,环境对系统作功  $W$  为正值。

功有多种形式,可分为体积功和非体积功。体积功是指系统与环境之间因体积变化所作的功;非体积功是指除体积功之外,系统与环境之间以其他形式所作的功。本章只讨论体积功。

由热和功的定义可知,热和功总是和系统的变化联系着,系统的状态没有变化,系统与环境之间就没有能量交换,也就没有热和功,因此,热和功与内能不同,它们不是状态函数。

### 1.1.2 热力学第一定律

热力学第一定律的内容就是能量守恒定律。其文字叙述如下:自然界一切物质都具有能量,能量有不同的表现形式,可以从一种形式转化为另一种形式。也可以从一个物体传递给另一个物体,在转化和传递过程中能量的总和不变。

设有一封闭系统,它的内能为  $U_1$ ,该系统从环境吸收热量  $Q$ ,同时环境对系统作了  $W$  的功,结果使这个系统从内能为  $U_1$  的始态变为内能为  $U_2$  的终态。根据能量守恒定律:

$$U_2 = U_1 + Q + W$$

或

$$\Delta U = Q + W \quad (1-1)$$

式(1-1)即为热力学第一定律的数学表达式,即系统内能的变化等于系统从环境吸收的热量加上环境对系统作的功。

**例 1-1** 在 101.3 kPa 及 373 K 时,水的汽化热为 40.6 kJ/mol,计算该条件下 1 mol 水完全汽化时系统内能的变化值。

**解:** 系统吸热  $Q = 40.6$  kJ/mol。

系统所作的功等于水汽化时由于体积膨胀所作的体积功。 $W = -p\Delta V = -nRT$ (忽略液态水的体积)。

由热力学第一定律知:

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

## 1.2 化学反应的热效应

化学反应中,不仅参加反应的物质发生了变化,而且常常伴随有能量的改变。化学反应所释放的能量是日常生活和工业生产所需能量的主要来源。化学热力学指出,化学反应的方向与反应放出的热能密切相关。化学反应伴随的能量变化形式虽有多种,但通常以热量

形式表现出来,这就是热效应,又称反应热。通常把能表示出化学反应与热效应之间的关系方程式,称作热化学反应方程式。

### 1.2.1 热化学方程式

由于化学反应的热效应除与反应进行的条件(如温度、压力等)有关外,还与反应物、生成物的数量、状态等有关,因而在书写热化学反应方程式时应注意以下3点:

(1) 注明物质的聚集状态。因为聚集状态不同,相应的能量也不同。一般用 g、l、s 表示气、液、固三种状态,用 aq 表示水溶液等,标注在该物质化学式的后面。此外如果一种固体物质可能有几种晶形,则应注明是哪种晶形。

(2) 注明反应的温度和压力。如果反应是在 298 K 和 100 kPa 下进行的,则按习惯可不注明。压力对热效应的影响不大。温度对化学反应的热效应有影响,但也不大。在本书中,可近似认为化学反应的热效应不随温度改变。

(3) 正确写出配平的化学反应方程式。方程式中各物质前的计量系数表示物质的量,它可以是整数,也可以不是整数。同一反应,以不同的计量方程式表示时,其热效应数值是不同的。

根据反应过程恒容还是恒压,热效应又分为恒容热效应  $Q_V$  和恒压热效应  $Q_p$ 。

如果反应在恒容条件下进行,因为体积恒定,体积功  $W = 0$ , 由式(1-1)可知:

$$\Delta U = Q_V \quad (1-2)$$

即在恒容条件下,热效应等于体系内能的变化。

如果反应在恒压条件下进行,系统对环境作体积功  $W = -p\Delta V$ 。将其代入(1-1)式,则

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_p - p\Delta V \\ Q_p &= \Delta U + p\Delta V \end{aligned} \quad (1-3)$$

即恒压热效应等于体系的内能变化和体积功之和。

将  $p\Delta V = p(V_2 - V_1)$  代入式(1-3)中得

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (1-4)$$

热力学定义:

$$H \equiv U + pV$$

$H$  为一新的状态函数,称为焓,  $\Delta H$  为焓变,  $\Delta H = H_2 - H_1$ 。这样式(1-4)变为:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-5)$$

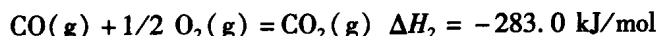
即只作体积功的恒压热效应等于系统的焓变  $\Delta H$ 。因为  $p$ 、 $V$ 、 $U$  都是状态函数,所以焓也是状态函数。 $H$  的单位与热力学能的单位相同,单位为 kJ/mol。焓的绝对值不能确定。在实际应用中,涉及到的都是焓变  $\Delta H$ 。

对于吸热反应  $\Delta H > 0$ , 放热反应  $\Delta H < 0$ 。

### 1.2.2 盖斯定律

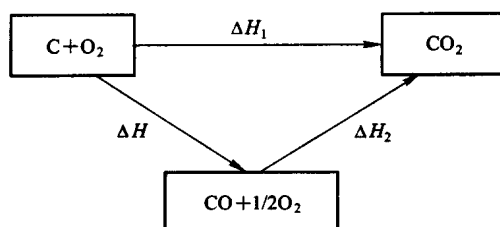
1840 年,瑞士的俄裔化学家盖斯(G. H. Hess)在总结大量实验事实的基础上提出:一个化学反应不管是一步完成的,还是多步完成的,其热效应总是相同的。这就是盖斯定律。根据这一定律可以从已经精确测定的反应热效应来计算难以测量或不能测量的反应的热效应,可以从已知化学反应的热效应,计算某些未知反应的热效应。

例 1-2 已知:  $C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \quad \Delta H_1 = -393.5 \text{ kJ/mol}$



求反应  $\text{C(s)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)} = \text{CO(g)}$  的  $\Delta H$  是多少?

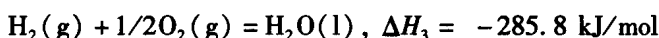
解: 反应途径为



根据盖斯定律:  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H$

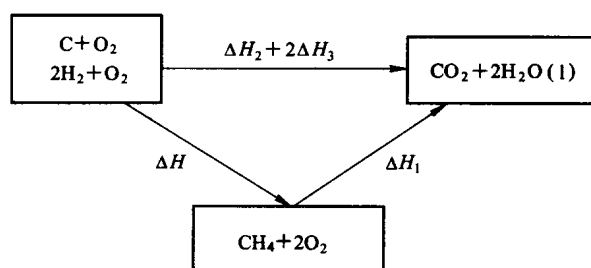
所以  $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393.5 - (-283.0) = -110.5 \text{ kJ/mol}$

例 1-3 已知:  $\text{CH}_4\text{(g)} + 2\text{O}_2\text{(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$ ,  $\Delta H_1 = -890.3 \text{ kJ/mol}$



求反应:  $\text{C(s)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_4\text{(g)}$  的  $\Delta H$ 。

解: 反应途径为



根据盖斯定律:  $\Delta H_1 + \Delta H = \Delta H_2 + 2\Delta H_3$

$\Delta H = \Delta H_2 + 2\Delta H_3 - \Delta H_1 = -393.5 + 2(-285.8) - (-890.3) = -74.8 \text{ kJ/mol}$

### 1.2.3 标准摩尔生成焓与标准焓变

由于热效应或焓变的数值随反应的具体条件的变化而会有所改变,在化学热力学中规定压力为 100 kPa(在气态混合物中,系指各气态物质的分压均为 100 kPa)的条件为标准条件,若某物质是在标准条件下,就称之为处于标准状态,右上角标用“ $\ominus$ ”表示标准状态。对气体,标准状态是指分压为 100 kPa。对固体或纯液体,标准状态是指 100 kPa 压力下的纯固体或纯液体。而对于溶液,标准状态是指溶液的浓度  $c^\ominus = 1 \text{ mol/dm}^3$ 。

标准状态下焓的变化即为标准摩尔焓变,用符号  $\Delta H^\ominus$  表示。

一定温度,在标准状态下,由元素最稳定单质生成 1 mol 纯物质时,反应的标准摩尔焓变就叫该物质的标准摩尔生成焓,用符号  $\Delta H_f^\ominus$  表示,单位为 kJ/mol。并选定温度为 298.15 K。同时规定,稳定单质的标准摩尔生成焓为零。一些化合物在 298.15 K 的  $\Delta H_f^\ominus$  值可从附表 2 中查到。

根据盖斯定律,对任意化学反应,  $aA + bB = dD + eE$ , 各物质标准摩尔生成焓  $\Delta H_f^\ominus$  与反应标准摩尔焓变  $\Delta H^\ominus$  的关系如下:

$$\Delta H^\ominus = \{d\Delta H_f^\ominus(D) + e\Delta H_f^\ominus(E)\} - \{a\Delta H_f^\ominus(A) + b\Delta H_f^\ominus(B)\}$$

一般地, 
$$\Delta H^\ominus = \sum v_i \Delta H_f^\ominus(\text{生成物}) - \sum v_i \Delta H_f^\ominus(\text{反应物}) \quad (1-6)$$

式中,  $v_i$  为反应式中物质  $i$  的计量系数。

应用该公式计算反应的标准摩尔焓变时要注意:

- (1) 要考虑所有的各种物质的聚集状态;
- (2) 计量系数  $a, b, d, e$  不能遗漏;
- (3) 注意  $\Delta H^\ominus$  的正负号, 不可忽略, 它有物理意义。

化学反应的标准摩尔焓变  $\Delta H^\ominus$  随温度的变化不大, 在本书中, 近似计算时可认为  $\Delta H^\ominus$  与温度无关。

在标准状态下, 1 mol 物质完全燃烧时反应的焓变, 称作这个物质的标准摩尔燃烧焓。以符号  $\Delta H_c^\ominus$  表示, 单位为 kJ/mol。有时也把它称为燃烧焓或燃烧热。

## 1.3 化学反应的方向

### 1.3.1 自发反应

自然界中发生的一切变化都是有方向性的。自然界中有两个倾向, 系统倾向于能量最低状态, 倾向于混乱度最大。例如水可以自动地由高处往低处流, 铁在潮湿空气中生锈, 冰在常温下融化, 食盐在水中溶解, 烟雾在空气中消散等。这种不需要任何外力作用就能自动进行的过程, 称为自发过程。

化学反应存在自发过程, 化学反应的方向即是反应自发进行的方向。自发反应是在一定温度、压力条件下, 不需外界做功, 一经引发即自动进行的反应。

自发反应与条件有关, 特别是温度。如石灰石分解在室温下是非自发反应, 在高温下是自发反应。

自发反应与速率无关。在室温下中和反应和合成氨反应均为自发反应, 但中和反应速率快, 而合成氨反应速率慢。

非自发反应不是不可能进行的反应, 但进行的程度小或需要外界做功才能进行。在高温时(发生闪电或内燃机中)空气中的氮气和氧气生成少量氮氧化物。电解时, 水分解为氢气和氧气。

若能判断化学反应能否自发进行将是很有实际意义的。NO 和 CO 是汽车尾气中的两种主要污染物, 如果能够利用以下反应, 就可同时去除这两种污染物。

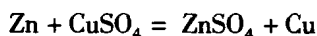


为了能找到化学反应自发性的理论判断标准, 科学家经过了多年努力, 使反应自发性问题得到了解决。

### 1.3.2 熵和熵变

自然界中的许多自发的过程, 如物体受到地心引力而下落, 水从高处流向低处等等, 这

些过程都有能量的改变,也就是系统的势能降低或损失了。这表明一个系统的势能有自然变小的倾向,或者说系统倾向于取得最低的势能。早在 100 多年前,就有人提出以化学反应的热效应来预言反应的自发性。认为自发进行的反应都是放热的,即  $\Delta H < 0$ 。并认为放热越多,物质间的反应越可能自发进行。如:



实际上,在 25℃,标准压力下,几乎所有的放热反应都是自发的。但有些反应例外。例如:冰的融化,硝酸钾溶于水,这些过程都是吸热过程,但在常温常压下能自发进行。因此,用反应的热效应作为反应自发性的普遍性判据是有局限性的,是不妥当的。这说明除了焓变这一重要因素外,还有其他因素影响化学反应自发进行的方向。

刚说过自然界有一类自发过程的普遍情况,即系统倾向于取得最低的势能。实际上,还有另一类自发过程的普遍情况。如,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。在一密闭容器中,中间用隔板隔开,一半装氮气,一半装氢气,两边气体的压力和温度相同;去掉隔板后,两种气体自动扩散,形成均匀的混合气体,这种混合均匀的气体放置多久也恢复不了原状。氮气和氢气相互混合的过程是自发进行的。混合后气体分子处于一种更加混乱无序的状态。这两个例子说明系统能自发地向混乱度增大的方向进行。也就是说系统倾向于取得最大的混乱度。热力学上用一个新函数——熵来表示系统的混乱度,或者说系统的熵是系统内物质微观粒子的混乱度或无序度的量度,用符号  $S$  表示。系统的混乱度越大,熵值就越大。熵与焓一样,也是状态函数。熵值的增加表示系统混乱度增加。

根据热力学第三定律,在绝对零度时,任何纯净的完美晶体的熵值为零。在某温度  $T$  时,物质的熵值称为该物质的摩尔熵。而标准状态下的摩尔熵称为标准摩尔熵。以符号  $S^\ominus$  表示,单位为  $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。常见物质 298 K 时的标准摩尔熵数值见附表 2。

有了各种物质的标准摩尔熵  $S^\ominus$  的数值后,就可以求得化学反应的标准摩尔熵的变化,即标准摩尔熵变,用符号  $\Delta S^\ominus$  表示。计算反应的标准摩尔熵变和计算反应的标准摩尔焓变相似。

对任意化学反应,  $a\text{A} + b\text{B} = d\text{D} + e\text{E}$

$$\Delta S^\ominus = (dS^\ominus(\text{D}) + eS^\ominus(\text{E})) - (aS^\ominus(\text{A}) + bS^\ominus(\text{B}))$$

一般地, 
$$\Delta S^\ominus = \sum v_i S^\ominus(\text{生成物}) - \sum v_i S^\ominus(\text{反应物}) \quad (1-8)$$

式中,  $v_i$  为反应式中物质  $i$  的计量系数。注意事项与焓变相同。

虽然物质的熵值随温度的升高而增大,但只要温度的升高没有引起物质聚集状态的改变,则生成物的标准熵的总和随温度升高而引起的增大与反应物的标准熵的总和的增大通常相差不大,大致可以相互抵消。所以化学反应的熵变随温度变化不大,作近似计算时,可以不考虑温度对反应熵变的影响。

**例 1-4** 求反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的标准摩尔熵变  $\Delta S^\ominus$ 。

解:查表得  $S^\ominus(\text{CaCO}_3) = 91.7 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

$$S^\ominus(\text{CaO}) = 38.1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$S^\ominus(\text{CO}_2) = 213.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$



根据式(1-8),该反应的标准摩尔熵变为:

$$\Delta S^{\ominus} = S^{\ominus}(\text{CaO}) + S^{\ominus}(\text{CO}_2) - S^{\ominus}(\text{CaCO}_3) = 38.1 + 213.8 - 91.7 = 160.2 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

每种物质在给定条件下都有一定的熵值。影响标准摩尔熵的因素有物质的聚集状态、温度、分子的大小、硬度等。

对同一物质来说,  $S(\text{g}) \gg S(\text{l}) > S(\text{s})$ 。

对聚集状态相同的物质来说,温度越高,熵值越大。

对不同物质来说,熵值的大小与分子的组成和结构有关。一般来说,分子越大,结构越复杂,混乱度就越大,熵值也越大。所以简单分子的物质的熵比由复杂分子组成的物质的熵小。

对于固体单质,硬度越大,熵值越小。

### 1.3.3 化学反应自发过程的判断和吉布斯函数变

#### 1.3.3.1 吉布斯函数变与自发过程

前面提到,系统倾向于取得最低的势能又倾向于取得最大的混乱度。将这两点结合起来,1876年,美国科学家吉布斯提出用吉布斯函数作为恒温恒压下判断化学反应方向的标准。吉布斯函数用符号  $G$  表示。

吉布斯函数的定义式为:

$$G = H - TS \quad (1-9)$$

吉布斯函数的变化即吉布斯函数变,用  $\Delta G$  表示。

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

或写成

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (1-10)$$

该公式表明,在恒温恒压下进行的化学反应,其吉布斯函数变由化学反应的焓变和熵变以及温度所决定。

吉布斯函数变化量  $\Delta G$  可以作为在恒温恒压条件下,任意过程或反应自发性的判据。即:

$\Delta G < 0$ , 反应自发进行。

$\Delta G > 0$ , 反应非自发进行,逆向自发进行。

$\Delta G = 0$ , 系统处于平衡状态。

$\Delta G$  的符号与  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  符号的关系如下:

| $\Delta H$ | $\Delta S$ | $\Delta G$      |
|------------|------------|-----------------|
| -          | +          | (-) 任何温度下为自发反应  |
| +          | -          | (+) 任何温度下为非自发反应 |
| +          | +          | 高温时为自发反应        |
| -          | -          | 低温时为自发反应        |

#### 1.3.3.2 化学反应吉布斯函数变的计算

在标准状态下,反应的吉布斯函数变与焓变和熵变的关系为

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} \quad (1-11)$$

在一定温度、标准状态下,由稳定单质生成一摩尔某物质时的吉布斯函数变,称为该物