

物理化学简明教程

成都电讯工程学院

罗敬绥 刘永智 编

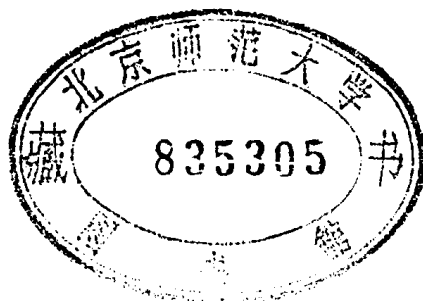
国防工业出版社



物理化学简明教程

成都电讯工程学院
罗敬绶 刘永智 编

JY1/133/18



国防工业出版社

内 容 简 介

本书从电子工业中元器件和材料生产工艺的需要出发, 简明扼要地介绍常用的物理化学知识, 内容包括热力学基础、相平衡、化学平衡、表面现象、化学动力学和胶体化学等六章。重点阐述有关的物理化学基本概念和基本理论, 并结合部分生产实例进行了讨论分析。

本书可作为高等工科院校电子类元器件和材料专业的教材, 也可供电子工业部门具有中专以上程度的技术人员和工人参考或自学。

物理化学简明教程

成都电讯工程学院

罗敬绶 刘永智 编

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆ 印张 10¹/₄ 237 千字

1981年12月第一版 1981年12月第一次印刷 印数: 0,001—7,400册

统一书号: 15034·2265 定价: 1.10元

前 言

本书系高等工科院校电子类元器件和材料专业的统编教材之一，也可供电子工业部门具有中专以上程度的技术人员和工人参考或自学。

当前，为进一步提高电子产品的质量，首先迫切要求改善电子材料和元器件的性能和质量。在这些电子工业基础产品的生产工艺中，涉及到许多物理化学问题。根据这方面的需要，本书选编了常用的热力学基础、相平衡、化学平衡、表面现象、化学动力学和胶体化学等六章内容。书中重点阐述有关的物理化学基本概念和基本理论，并结合部分生产实例进行了讨论分析。

全书计划讲授40~45学时。其中加*的部分为选修内容，学时少时供自学。各章均附有习题，书末附录可供练习和实际工作时查用。

本书第一至第四章由刘永智同志编写，第五、六章由罗敬绶同志编写。全书由华中工学院王海龙同志主审，他对编写本书给予了热情的帮助，提出了许多宝贵意见。在拟定大纲和编审过程中，南京工学院、华中工学院和成都电讯工程学院等单位的有关同志均提供了不少宝贵意见，在此一并表示衷心的感谢。

由于编者教学经验不足，水平有限，缺点错误在所难免，敬请读者批评指正。

目 录

第一章 热力学基础	1	§ 4-8 固-固表面现象	88
§ 1-1 热力学的研究对象和方法	1	* § 4-9 吸附的实际应用	93
§ 1-2 基本概念和定义	1	习题	94
§ 1-3 热力学第一定律	6	第五章 化学动力学	96
§ 1-4 热力学第二定律	15	§ 5-1 反应速度及其测定	96
习题	33	§ 5-2 反应物浓度对反应速度的影响	97
第二章 相平衡	35	§ 5-3 温度对反应速度的影响	107
§ 2-1 基本概念	35	§ 5-4 复相反应动力学	114
§ 2-2 单组分体系的相图	36	§ 5-5 催化剂对反应速度的影响	118
§ 2-3 相律	38	§ 5-6 光化学反应	121
§ 2-4 二组分体系的相图	41	习题	124
* § 2-5 三组分体系的相图	49	第六章 胶体化学	127
* § 2-6 物理化学分析	52	§ 6-1 胶体化学的研究对象	127
习题	53	§ 6-2 胶体的分类	127
第三章 化学平衡	54	* § 6-3 胶体的制备和纯化	128
§ 3-1 化学平衡条件与单相化学平衡常数	54	§ 6-4 胶体体系的光学性质	130
§ 3-2 复相化学平衡常数及分解压	56	§ 6-5 胶体体系的动力学性质	132
§ 3-3 化学反应的等温式	57	§ 6-6 胶体的电化学性质	135
§ 3-4 标准吉氏函数变化与平衡常数	58	§ 6-7 胶团的结构	139
§ 3-5 温度对化学平衡的影响	59	§ 6-8 溶胶的稳定性和聚沉	140
§ 3-6 压力对化学平衡的影响	64	§ 6-9 胶体在电子工业中的应用举例	143
* § 3-7 化学平衡应用举例	64	* § 6-10 高分子溶液	144
习题	70	习题	148
第四章 表面现象	71	附录	149
§ 4-1 研究表面现象的重要性	71	附录一 常用物理化学常数	149
§ 4-2 表面的概念	71	附录二 常用单位换算	149
§ 4-3 表面能与表面张力	72	附录三 某些元素单质及化合物的 基本热力学数据	150
* § 4-4 物质的表面效应	74	附录四 某些有机化合物的标准燃烧热	157
§ 4-5 溶液表面现象	77	附录五 某些元素的相变温度与相变热	158
§ 4-6 气体在固体表面的吸附	78	附录六 某些化合物的相变温度与相变热	160
§ 4-7 液-固表面现象	86		

第一章 热力学基础

§ 1-1 热力学的研究对象和方法

热力学主要研究各种变化中的能量转换与能量效应，同时也研究在一定条件下发生变化的可能性、方向和限度。因此热力学的应用是十分广泛的，不仅可用于物理、化学，同时也可用于工程、生物、地质等科学领域。热力学用于化学则是化学热力学。应用化学热力学可以找出化学过程与能量之间的关系，可以预测某一化学反应发生的可能性以及由生成物所能得到的最高产量。此外，它还能帮助我们选择反应进行的条件，确定化合物的稳定性以及抑制不需要的副反应等。电子工业中许多工艺问题也都需要应用化学热力学来解决。

热力学建立在热力学第一和第二定律的基础上，而这两个定律则是无数实践经验的科学总结。

热力学所用的方法是一种宏观的研究方法。它所研究的对象是由大量质点组成的体系；它只研究过程的初态与末态，以及发生此过程的可能性、方向和限度，而不研究过程的细节、机理和物质内部的微观结构。对于变化速度问题同样也不加考虑（这将由动力学来解决）。因此，热力学只解决带方向性的问题。

近年来为了克服热力学不考虑体系内部微观状态变化的缺点，把统计力学同它结合起来发展了统计热力学。此外，在可逆热力学的基础上结合非平衡态不可逆过程的研究，发展了不可逆热力学。

§ 1-2 基本概念和定义

在热力学的研究中，提出了以下概念和定义作为讨论问题的基本出发点。

一、体系和环境

用热力学方法研究问题时，为了研究的方便，常常人为地将研究对象从其余部分划分出来。被划分出来的这部分物体就称为体系；而体系以外的其余部分则称为环境。环境通常是指与体系发生关联的有限部分物质。

由于人为的选择，体系和环境之间不一定有明显的物理界面。对于体系的选择是否恰当，往往是解决问题难易的关键。

体系和环境之间常常进行着物质和能量的交换。按照物质和能量交换的不同情况，采用的处理方法也是不同的。体系一般可分为以下三种：

- (1) 敞开体系 与环境之间既有物质交换，又有能量交换；
- (2) 封闭体系 与环境之间没有物质交换，只有能量交换；
- (3) 孤立体系 与环境之间既没有物质交换，也没有能量交换。

例如，一杯水放在绝热瓶里，如果把水选为体系，则此体系为敞开体系；因为既有水

分子逸入空气中，又与环境有热量交换。如果进一步把空气中的水蒸汽也包括到体系中，则此体系就成为封闭体系；因为这时它与环境之间仅有热量的交换。假如再进一步把绝热瓶内的物质统统加到上述封闭体系中，组成一个更大的新体系，于是这个体系就成为孤立体系；因为这个新体系和环境之间再没有物质和能量交换了。

从上例可以看到，任意一个体系只要经过人为的适当处理，都可以构成一个新体系，以至于构成孤立体系。这是热力学中讨论问题时常常会用到的一种处理方法。

严格讲，自然界中是不存在绝对的孤立体系的。因为在地球上，任何体系都脱离不了地心引力的影响；即使做得很好的绝热系统也不可能避免热的微小传递。因此孤立体系实际是一个科学抽象，它撇开了那些次要因素，而抓住主要矛盾对问题进行分析。

二、状态和状态变数

为描述一个体系，必须确定它的一系列性质，如重量、温度、压力、体积、密度、组成、粘度等。这些物理性质和化学性质的总和，就称为体系的状态。当体系的这些性质确定后，体系的状态也就确定了；若体系的任一性质发生变化，体系的状态也就发生改变。因此又把这些性质叫做体系的状态变数。

体系的性质之间通常是互相关联着的，所以体系的状态并不需要每一个性质都确定后才能决定。例如一瓶氢气，要描述它的状态，通常用摩尔数 n 、温度 T 、压力 P 、体积 V 这四个状态变数中的三个来描述即可，而另一状态变数则可由它们之间的相互关系式来表达。如以 T 、 P 、 V 描述状态，对理想气体来说，则有

$$n = \frac{PV}{RT}$$

或写为 $n = f(P, V, T)$ 。在这里， n 被看作状态变数 P 、 V 、 T 的函数。我们常把一些易测的体系性质，如摩尔数、温度、压力、体积等作为状态变数，而把体系中以一定关系随这些状态变数而定的性质作为状态函数。例如，体系在一定状态下的能量 U 就常被当作 n 、 T 、 P 的函数，即

$$U = f(n, T, P, \dots)$$

体系的性质按照与体系中物质的数量关系，可分为两类：

(1) 容量性质 其数值与体系中物质的数量成正比，如 n 、 V 、 U 等，它们具有加和性。

(2) 强度性质 其数值不随体系中物质的总量而变，仅仅由体系中物质本身的特性决定，如 T 、 P 、 d (比重) 等。

强度性质与容量性质间有着一定的关系。例如比重 d 可表示为重量 W 与其体积 V 之比，压强 P 可表示为力 F 与所作用的面积 S 之比。其中 W 、 F 、 S 都是容量性质。

由于体系的强度性质不受所选择的数量及部位的限制，所以在描述体系状态时常常有意识地以强度性质作为体系的状态变数。

三、内能

一个体系宏观上的平衡状态或静止状态只是相对的。实际上，在体系内部，物质的分子、原子、电子等始终在不停地运动着，因此仍具有一定的能量。我们把体系内部的各种能量的总和称为体系的内能并以 U 表示。 U 包括体系内各物质分子运动的动能、分子间的

位能、电子运动能、原子核能等等。严格地讲，就整个体系而言，还应考虑体系的时空运动，即整个体系的动能，以及在电、磁、引力场中的位能等。不过在研究化学变化时，这部分能量的变化相对较小，因而常略去不计。内能 U 属于体系本身的性质之一，只取决于体系所处的状态，在不同状态下，它有不同的数值。因此，内能 U 是状态函数。

四、功和热

当体系的状态发生改变时，在体系与环境之间将会观察到能量的传递。功和热则是能量交换的两种最基本的形式。

功 功的种类繁多，按照力学概念，它等于力和位移的乘积，即

$$W = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

从广义概念出发，可把功看作是强度性质与容量性质的乘积。例如：

功 的 形 式	强 度 性 质	容 量 性 质
机械功	F (力)	dr (位移)
电(池)功	E (电动势)	dQ (电量改变)
体积功	P (外压)	dV (体积改变)
引力功	mg (重量)	dh (高度改变)
表面功	σ (表面张力)	dS (表面积改变)

一个体系对环境同时作几种功时，则有

$$\begin{aligned} W &= W_{\text{体}} + W_{\text{机}} + W_{\text{电}} + W_{\text{引}} + W_{\text{表}} + \dots \\ &= W_{\text{体}} + W' \end{aligned}$$

我们把体积功以外的各种功统称为有用功并用 W' 表示。

化学反应也往往伴随着做功。一般条件下的化学反应，只是产生体积功而不产生有用功，这时 W' 可略去， $W = W_{\text{体}}$ 。

体积功 设有一带活塞的圆筒如图 1-1，内盛气体，圆筒的截面积为 A ，与筒壁紧密配合的活塞可上下移动。当一外力 f_n （包括活塞重量）作用在活塞上时，活塞将向下移动 dl 。此时外界环境对筒内气体做功为 $\delta W = f_n dl$ 。由压强定义 $P_n = f_n / A$ ，因此上式可改写为

$$\delta W = \frac{f_n}{A} A dl = P_n A dl = P_n dV$$

其中 $dV = A dl$ 为筒内气体体积的增量。此式即是体积功的公式。对于任意体系，若体积从体系的初态 V_1 变到末态 V_2 ，则总功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_n dV \quad (1-1)$$

从上式可见，当体系膨胀时（ $dV > 0$ ），体系对环境做功（ $W > 0$ ）；当体系被压缩时（ $dV < 0$ ），环境对体系做功（ $W < 0$ ）。

功的单位用焦耳（J）表示。

热 热是体系能量交换的另一表现形式。在热力学中，把热看作是体系与环境之间由于温度差而进行交换或传递的能量，通常以 Q 表示。 $Q > 0$ 表示体系从环境吸收热量；

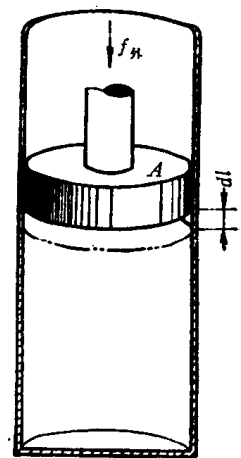


图1-1 体积功

$Q < 0$ 表示体系向环境放出热量。

热的单位习惯上常用卡，按国际单位也应用焦耳。

必须指出，功和热都是能量传递的形式，只有在能量传递过程中才能存在，因此不能说“体系中有多少热和功”。功和热也不是状态函数，它们与变化的途径密切相关，只有在指定途径下才能计算出它们的值。

五、过程和途径

在热力学中经常会用到过程与途径这一概念。所谓过程，就是当体系的状态发生变化时，状态变化的经过；而完成这一过程的具体步骤则称为途径。如体系自状态 A 变化到状态 B (图 1-2)，其中 1 和 2 是所经历的两条不同途径，可见过程与途径并不影响体系的初、末状态。也就是说，不会因为途径不同而使得由状态决定的体系性质的改变值有所不同。以内能 U 为例， U 是状态函数， $\Delta U = U_B - U_A$ 并不因途径 1、2 而不同。

又如，将 1 升氢气在 25°C 下从 $P = 10$ 大气压变为 $P_2 = 1$ 大气压，此过程可采用两种不同途径进行 (见图 1-3)。下面我们分别计算其所做的功。

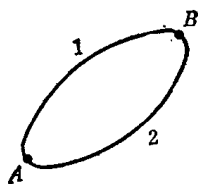


图1-2 状态变化与途径无关

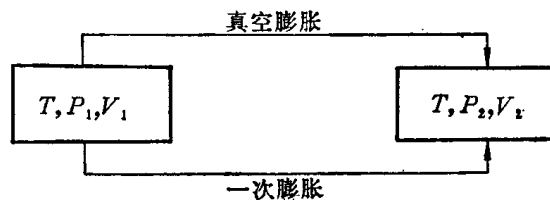


图1-3 两种等温膨胀途径

(1) 真空膨胀 将体系置于一个真空箱内，然后膨胀至末态，即压力达到 $P_2 = 1$ 大气压时为止。由于体系向真空膨胀，环境对体系没有施加任何外压，在整个膨胀过程中 $P_{\text{外}} = 0$ ，故

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = 0$$

(2) 一次膨胀 在开始膨胀的一瞬间，把外压突然降到 $P_2 = 1$ 大气压，并保持恒定。这时体系将自然膨胀到内压与外压相等，即 $P_{\text{内}} = P_{\text{外}}$ 。由于整个膨胀过程中时刻保持 $P_{\text{外}} = P_2$ ，故

$$W_2 = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = P_2 (V_2 - V_1) = 9 \text{ 升} \cdot \text{大气压}$$

从上例可见，途径 1、2 所做的功是不同的，但内能 U 的改变仍旧是 $\Delta U = U_2 - U_1$ 。这个例子再次说明，功与所经历的路径有关；而内能 U 与过程无关。

状态函数与途径无关的性质是热力学分析方法的基本出发点。根据这一性质不仅可以判定一个物理量是否状态函数，而且可以根据一定条件下状态函数的增量来判定能量交换及变化的方向和限度。

六、可逆过程与最大功

在热力学的各种过程中，可逆过程具有特别重要的意义。下面以理想气体的膨胀为例来说明此过程及其特点。

设有一桶气体作等温膨胀 (图 1-4)，活塞上面放有许多重量相同的物体与气体压力

保持平衡。开始时体系处于状态 1 (P_1, V_1, T), 然后依次取走这些重物。每当取走一个重物后, 外压就迅速下降, 气体立即膨胀, 体积增大, 达到一个新的平衡状态。过程继续下去, 直到状态 2 (P_2, V_2, T) 为止。如用压强 P 、



图1-4 外压与膨胀功之间的关系

体积 V 为坐标表示上述过程, 可得到图 1-5(a) 的曲线 1。此过程完了后, 如将这些重物依次放回, 则逆过程可由图 1-5(a) 曲线 2 表示。过程所做的功可由曲线下所包围的面积表示。由图可见, 在正向过程与逆向过程中所做的功是不同的, 后者比前者大。

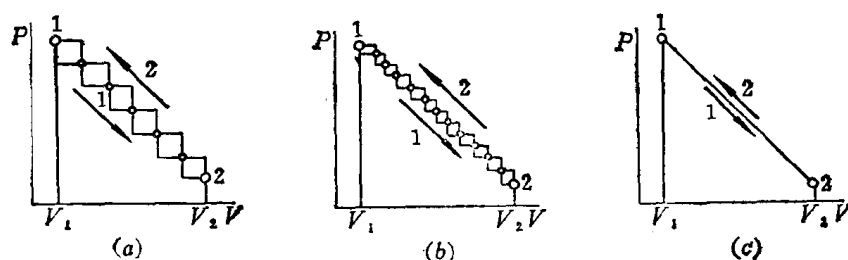


图1-5 等温膨胀中的可逆过程与不可逆过程

若将每个重物的重量减小, 而保持总重量不变, 重复上述正逆过程, 则可得到图 1-5(b) 的曲线 1、2。由图可见正、逆两过程所做的功趋于接近。若每个重物减到无限小, 则上述正逆过程如图 1-5(c) 所示, 两条曲线合二为一, 正、逆过程重合, 且所做功相等。比较 (a)、(b)、(c) 三图中表示正向过程的曲线 1, 可以看出在过程 (c) 中体系所做的功最大。具有图 1-5(c) 所示的热力学变化过程称为可逆过程。可以理解, 在等温可逆膨胀过程中, 外压只比内压稍小一无限小值, 所以体系膨胀时克服的力最大, 因而所做的功也最大。这时体系的体积功可作如下计算: 由于 $P_{\text{外}} = P_{\text{内}} - dP$, $dP \rightarrow 0$ 是一无限小值, 故

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{内}} dV$$

或写为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (1-2)$$

一般地说, 热力学可逆过程具有如下一些特点:

- (1) 过程中无任何损耗, 如摩擦、粘滞、电阻等, 因此体系在过程中将做最大功;
- (2) 过程的进行可分为无数微小的平衡过程。因此在变化的任何阶段, 体系内部性质均匀一致, 体系与环境间的内外压力差和温度差为无限小;
- (3) 由于体系与环境间各种性质仅有极其微小的差别, 因此过程进行得很慢;
- (4) 过程既可以正向进行, 也可以逆向进行。

总之, 体系经正、逆两个方向的变化后, 都不会对环境或本身带来任何变化。

凡不符合上述特点之一的过程都是不可逆过程。

可逆过程是个抽象出来的概念, 实际过程往往是不可逆的。但是把实际过程转化为理

想的可逆过程并利用热力学函数加以计算，这正是热力学方法的主要特点之一。利用理想的可逆过程还可以判断实际过程效率的高低，从而设法提高它。

§ 1-3 热力学第一定律

一、热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒和转化定律在热现象中的应用，是从大量科学实验和生产实践中总结出来的物质运动的基本规律。热力学第一定律指出：自然界一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，能够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，而在转化和传递中能量的总量保持不变。

第一定律总结出来之前，在十八世纪末到十九世纪初，由于机器的出现，工业生产蓬勃发展。当时有些人曾试图在不消耗任何能量的情况下使机器做功，或者是消耗较少的能量使机器做较多的功。这种想凭空创生能量的做法，即制造所谓第一类永动机的企图都遭到了彻底失败。

第一定律可以用数学形式表达。设一个体系从具有内能 U_1 的状态经历一个过程，变为具有内能 U_2 的另一状态。按照能量守恒原理，体系内能的改变 $\Delta U = U_2 - U_1$ ，必然是因为体系与环境发生了能量交换或传递的缘故。如体系从环境吸收热量 Q ，则内能增加；而体系对环境做功 W ，则使体系的内能减少。因此

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (1-3)$$

这就是普遍适用的第一定律的表达式。(1-3) 式可作如下表述：体系从环境吸收的热量用以增加其内能和对外做功。

对于体系的一个微小变化过程，第一定律又可表示为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-4)$$

热量 Q 和功 W 变化的微小量用符号“ δ ”而不用“ d ”表示，是为了把它们与状态函数的性质区分开来。可以证明，只有具备状态函数性质的物理量才有数学上的全微分性质。

若体系只做膨胀功而不做有用功，则

$$\delta W = PdV + \delta W' = PdV$$

因此，(1-4) 式又可写为

$$dU = \delta Q - PdV \quad (1-5)$$

二、焓

第一定律具有上述普遍形式，但一般化学反应都是在特定条件下进行的，例如在等容或等压条件下进行。

对于等容过程， $dV = 0$ 。由 (1-5) 式得

$$dU = \delta Q_v - PdV = \delta Q_v \quad (1-6)$$

或

$$\Delta U = Q_v \quad (1-7)$$

(1-6) 或 (1-7) 式表明，等容过程中体系所吸收的热量全部用以增加其内能。

对于等压过程，体系的初、末态压力始终不变且与外压平衡。由 (1-5) 式得

$$dU = \delta Q_p - PdV$$

或

$$dU + PdV = d(U + PV) = \delta Q_p$$

设

$$H = U + PV \quad (1-8)$$

故

$$dH = \delta Q_p \quad (1-9)$$

$$\Delta H = Q_p \quad (1-10)$$

H 称作焓。由于 U 、 P 、 V 都是体系的状态性质，故由它们所组合的 H 也是体系的状态性质。(1-9)或(1-10)式表明，在等压过程中不作有用功时，体系吸收的热量完全用以增加体系的焓。

焓的引出使得等压过程与等容过程具有相似的数学形式。在实际应用上，(1-7)和(1-10)式把与过程有关的热量的计算，归结为仅与状态有关的状态函数增量 ΔU 、 ΔH 的计算。

三、热容

单纯状态体系吸收或放出热量会引起温度升高或降低。体系的这一特性可以引入热容的概念来描述。

所谓热容，即是体系不发生化学变化或物质聚集状态转变时，使体系温度升高1度所需的热量。设 Q 为单纯状态体系温度升高 ΔT 所吸收的热量，则体系的平均热容为

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (1-11)$$

当 $\Delta T \rightarrow 0$ 时，(1-11)式可改写为

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1-12)$$

有时 C 被称为体系的真实热容，它反映了体系在某温度时的热容。 \bar{C} 与 C 关系为

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (1-13)$$

热容与体系中物质的数量有关。通常除采用比热外，还常常应用摩尔热容 \tilde{C} 的概念，它表示体系中1摩尔物质升高1度时所吸收的热量(卡/度·摩尔)。

由于热量不是状态函数，故热容也与途径有关。在不作体积功的情况下，其等容过程与等压过程的热容分别为

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1-14)$$

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-15)$$

从(1-14)式和(1-15)式可见， C_v 与 C_p 不再与途径有关，而是体系的一种状态性质。

电真空器件中的低压气体可当作理想气体处理。对于理想气体， $PV = RT$ ，且其内能

只决定于温度而与体积无关，即 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ 。所以

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = P \frac{R}{P} = R$$

$$\text{单原子分子} \quad \tilde{C}_v = \frac{3}{2} R$$

$$\text{双原子分子} \quad \tilde{C}_v = \frac{5}{2} R$$

$$\text{多原子分子} \quad \tilde{C}_v = 3 R$$

对于合金、玻璃、溶液以及固体混合物，其热容在混合热不太大时可近似表示为

$$C = \frac{g_1 C_1 + g_2 C_2 + \dots}{100} \quad (1-16)$$

式中， g_1, g_2, \dots 是混合物各组成部分的重量百分数； C_1, C_2, \dots 是各组分的热容。

一般物质（如真实气体、液体、固体）的热容与温度有关。热容与温度的关系可用经验公式表示。表示的方式很多，比较常用的有

$$\tilde{C}_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (1-17)$$

或

$$\tilde{C}_p = a + bT + \frac{c'}{T^2} + \dots \quad (1-18)$$

式中， $a, b, c, c' \dots$ 是一些经验常数，由各物质的本性及其所用的温度范围决定。一些物质的摩尔等压热容数据见附录三。

利用热容可以计算出单纯体系在不同温度下的 ΔU 或 ΔH ，即：

$$\text{等容过程} \quad Q_v = \Delta U = \int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} n \tilde{C}_v dT \quad (1-19)$$

$$\text{等压过程} \quad Q_p = \Delta H = \int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} n \tilde{C}_p dT \quad (1-20)$$

等压热和等容热的计算对各种热交换系统，如电子管阴极的加热，阳极的散热……等都很重要。下面我们将讨论到它们在化学反应热计算中的应用。

四、热效应

化学反应常常伴随有吸热或放热现象。就其能量交换的数量来说，它比反应所做的体积功大得多。因此，这一现象为人们广泛重视。化学反应的热效应不仅对于化学反应与物质结构的研究有着重要意义，而且对于化工生产也有十分重要的意义。

1. 化学反应的热效应

同一个反应在不同条件下释放的热量是不同的。为了比较，规定当反应在等容或等压下不可逆地变化时，若反应生成物与反应物保持相同温度，此时体系放出或吸收的热量称为热效应或反应热。

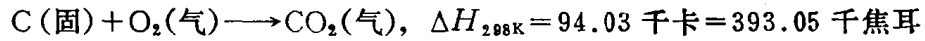
通过实验可以测定反应热。使物质在量热器中作绝热变化，从量热计温度的改变，可以根据体系的热容计算反应热。在热化学中，热值的符号仍以体系为主，即吸热为正值，放热为负值。

化学反应热可以用热化学方程式来表达。由于影响反应热的因素是多方面的，因此在热化学方程式中应有所反映。一般需注意以下几点：

(1) 要表示出反应温度和压力条件。外压不同，化学反应对外做功也不同，因此影响到反应热的数值。习惯上，如不另加注明则表示温度是 25°C (298K)，压力为 1 大气压。

(2) 注明各物质的聚集状态。如气体以(气)表示,液体以(液)表示,固体以(固)表示;在必要时还应注明固体的晶形,如C(石墨),C(金刚石)等,因为晶形不同,反应热也是不一样的。

(3) 应注明反应中各物质的摩尔数和浓度。例如,硝棉分解过程中有 $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ 反应,该反应在1大气压、25°C下放热94.03千卡,故热化学方程式应写为



2. 等压反应热与等容反应热的关系

热化学方程式给出的反应热数据通常是等压反应热,但实际测量所得数据则往往是等容反应热。两者之间的关系可导出如下。由(1-7)式和(1-10)式知

$$Q_V = \Delta U$$

$$Q_P = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

因此

$$Q_P = Q_V + P\Delta V \quad (1-21)$$

利用(1-21)式可由实验测得的等容反应热 Q_V 算出等压反应热 Q_P 。可以看到, $P\Delta V$ 是计算的主要内容。现具体分析如下。

(1) 若整个反应体系呈气体状态,且都可以近似地看作理想气体,则

$$P\Delta V = \Delta(PV) = \Delta(nRT) = \Delta nRT = (n_2 - n_1)RT \quad (1-22)$$

式中 n_1, n_2 ——反应前后气体的总摩尔数。

将此式代入(1-21)式并用符号 Δv 代替 Δn ,得

$$Q_P = Q_V + \Delta v RT \quad (1-23)$$

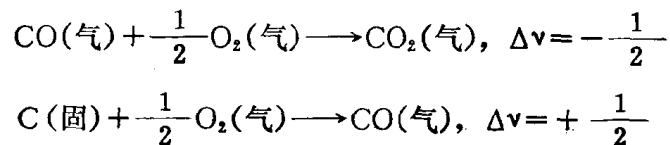
(2) 若反应体系在凝聚相中进行,即反应物和产物都是液体或固体,这时近似地有 $\Delta V = 0$,则(1-21)式变为

$$Q_P = Q_V$$

或

$$\Delta H = \Delta U \quad (1-24)$$

(3) 当反应体系为复相时,即有气体和液体(或固体)混合在一起,(1-23)式仍旧适用,这时 Δv 不包括聚集态物质的摩尔数。例如



3. 盖斯定律

在化学反应热的测量中,单一的反应热是容易测定的。例如 $C(\text{固}) + O_2(\text{气}) \longrightarrow CO_2(\text{气})$,只要 O_2 提供充分,反应就可以进行彻底,因而测得的反应热代表了该反应结果。但对于反应 $C(\text{固}) + O_2(\text{气}) \longrightarrow CO(\text{气})$,则难以避免 CO_2 的生成,因此所测结果对该反应来说是不够准确的,受到了副反应的影响。

1836年,盖斯(Гесс)根据已有数据和他自己的实验,提出了盖斯定律:在一定条件下,过程的热效应与所经历的中间阶段无关,而只决定于体系的初、末状态。盖斯定律

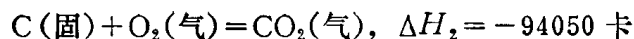
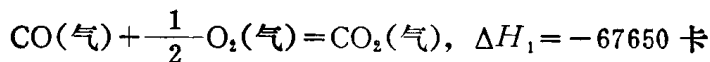
适用于下述条件，即

- (1) 体系所做的功只是唯一的体积功；
- (2) 过程在等压或等容状态下进行。

一般化学反应是可以完全满足上述条件的。

按照盖斯定律，体系从状态 A 变化到 C 与从 A 经过 B 到 C 所产生的热效应 ΔH 应该是完全相同的，如图 1-6 所示， $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ 。

〔例 1〕 已知



求反应 $\text{C(固)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(气)} = \text{CO(气)}$ 的热效应 ΔH 。

解 (1) 由题意设计反应步骤方框图如图 1-7。



图 1-6 热效应与中间过程无关

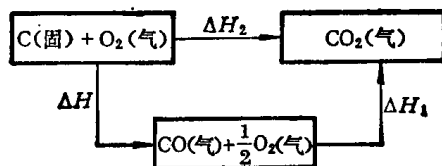


图 1-7 两种途径生成 CO_2 的热效应

(2) 由图 1-7 可见 $\Delta H_2 = \Delta H + \Delta H_1$ ，故

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -94050 + 67650 = -26400 \text{ 卡} = 110.35 \text{ 千焦耳}$$

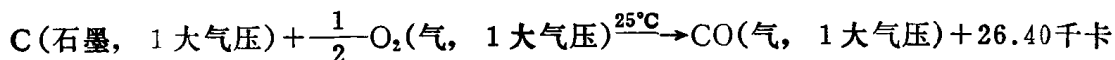
利用盖斯定律可以计算许多反应的热效应。特别是那些不易由实验测定的热效应，可拟定一系列已知中间过程来计算。

按照热力学的观点，盖斯定律实质上是状态函数 (H 或 U) 性质的反映。

4. 生成热、燃烧热和溶解热

生成热 由元素的稳定单质生成 1 摩尔化合物时，反应的热效应叫做该化合物的生成热。为了对各种热效应值进行比较和计算，通常生成反应指定在 25°C 和 1 大气压下进行，这时的生成热叫标准生成热，以 $\Delta H_{f,298}^\circ$ 表示 (千卡/摩尔)。

例如， CO(气) 的生成热 $\Delta H_{f,298}^\circ = -26.40$ 千卡/摩尔，即表示下述反应的热效应：



这里石墨是碳的稳定单质，因此不能以金刚石代替石墨，否则反应的热效应就不是生成热。很明显，元素的稳定单质的生成热都等于零。许多化合物的生成热数据都已经过实验和计算，列成表以供查用 (见附录三)。

利用生成热我们就可以按下述方法计算化学反应热：

设有反应



查表得各反应物和生成物的标准生成热分别为 $\Delta H_{f(A)}^\circ$, $\Delta H_{f(B)}^\circ$, $\Delta H_{f(G)}^\circ$, $\Delta H_{f(H)}^\circ$ ，则

$$\Delta H^{\circ} = (g\Delta H_{f(G)}^{\circ} + h\Delta H_{f(H)}^{\circ}) - (a\Delta H_{f(A)}^{\circ} + b\Delta H_{f(B)}^{\circ})$$

在一般情形下，

$$\Delta H^{\circ} = \left(\sum_j \nu_j \Delta H_{f(j)}^{\circ} \right)_{\text{生成}} - \left(\sum_i \nu_i \Delta H_{f(i)}^{\circ} \right)_{\text{反应物}} \quad (1-26)$$

式中， ν 表示反应式中相应的系数，下标 j 表示生成物，下标 i 表示反应物。

〔例 2〕 由化合物的生成热求 25°C、1 大气压下定下述反应的热效应：



解 由附录三查得上述反应中各物质的标准生成热 $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ 分别是 (忽略 AlCl_3 的升华热)：

AlCl_3	-166.2 千卡/摩尔
CO_2	-94.052 千卡/摩尔
H_2	0
Al_2O_3	-399.09 千卡/摩尔
CO	-26.416 千卡/摩尔
HCl	-22.063 千卡/摩尔

按 (1-26) 式，可求出反应的热效应为

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} = & [\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}) + 6\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HCl})] - [2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{AlCl}_3) + 3\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2) \\ & + 3\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2)] = 3.84 \text{ 千卡} = 16.05 \text{ 千焦耳} \end{aligned}$$

燃烧热 许多无机化合物的生成热，一般可以通过实验来测定；而有机化合物的分子比较庞大和复杂，很难由元素的单质合成，故其生成热数据也不易获得。然而有机化合物却很容易被氧化而分解成一些稳定的氧化物。因此我们把 1 摩尔物质完全氧化时的热效应称为燃烧热。同样指定在 25°C、1 大气压下进行的燃烧反应热称为标准燃烧热，以 $\Delta H_{c,298}^{\circ}$ 表示 (千卡/摩尔)。由于燃烧生成物可以有不同的状态，因此通常把生成物指定为高价氧化物，而且特别规定该化合物中的 C 氧化后变为 CO_2 (气)，H 变为 H_2O (液)，S 变为 SO_2 (气)，N 变为 N_2 (气)，Cl 变为 HCl (水溶液)。有些数据表中，燃烧的最终生成物可能规定不同，使用时应予注意。

应用燃烧热可计算反应的热效应，即

$$\Delta H^{\circ} = \left(\sum_i \nu_i \Delta H_{c(i)}^{\circ} \right)_{\text{反应物}} - \left(\sum_j \nu_j \Delta H_{c(j)}^{\circ} \right)_{\text{生成}} \quad (1-27)$$

〔例 3〕 由附录四中的标准燃烧热数据计算下述反应在 25°C、1 大气压下的反应热：



解 查表可得各物质标准燃烧热 $\Delta H_{c,298}^{\circ}$ 数据如下：

CH_3COOH	-208.3 千卡/摩尔
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-326.70 千卡/摩尔
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	-538.0 千卡/摩尔
H_2O	0

故按 (1-27) 式，反应的热效应为

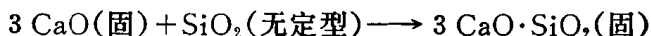
$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) + \Delta H_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] - \Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \\ &= 3.0 \text{ 千卡} = 12.55 \text{ 千焦耳}\end{aligned}$$

溶解热 物质在溶解过程中也常常伴有热效应。因此以溶液状态进行的反应不能单纯用反应物或生成物的生成热或燃烧热计算，而必须考虑形成溶液时的热效应。我们把 1 摩尔物质溶解于溶剂中所产生的热效应叫做溶解热 ΔH_s° (千卡/摩尔)。影响溶解热的因素主要有温度，压力，溶剂量和溶质量。与前面相同，指定在 25°C、1 大气压下的溶解热为标准溶解热。至于溶剂，如未列出溶解终了时的溶液浓度，一般是指无限稀溶液。若注明是饱和溶液时，则这种溶解热即为 1 摩尔溶质于水中成为饱和溶液时总的热效应。

对于高温反应，由实验测定其反应热一般较为困难，这时可以利用溶解热来计算。溶解热的一般表示式是

$$\Delta H^\circ = \left(\sum_i \nu_i \Delta H_{s,i}^\circ \right)_{\text{反应物}} - \left(\sum_j \nu_j \Delta H_{s,j}^\circ \right)_{\text{生成}} \quad (1-28)$$

【例 4】由实验测得 25°C、1 大气压下，CaO，SiO₂(无定型) 和 3CaO·SiO₂(硅酸三钙) 溶于 20% 的 HF 溶液中的溶解热分别为 -47.05，-32.24，-144.58 千卡/摩尔，求下列反应的热效应：



解 由 (1-28) 式，反应的热效应为

$$\Delta H^\circ = [3\Delta H_{s,\text{CaO}}^\circ + \Delta H_{s,\text{SiO}_2}^\circ] - \Delta H_{s,\text{3CaO} \cdot \text{SiO}_2}^\circ = -28.81 \text{ 千卡} = -120.4 \text{ 千焦耳}$$

5. 热效应与温度的关系——基尔霍夫定律

利用已知的生成热数据和盖斯定律只能计算同一温度条件下反应的热效应。但同一体系在不同温度下的反应热是不同的，因此要计算任意温度下的反应热，必须了解反应热随温度变化的规律。下面我们利用焓的状态函数性质来寻求 $\Delta H = f(T)$ 的关系。

设有一反应在恒定压力 P 下进行，其反应为 $aA + bB \longrightarrow gG + hH$ 。已知反应在温度 T_1 时的反应热为 ΔH_1 ，现求任意温度 T 时的反应热 ΔH 。

假定反应按图 1-8 的步骤进行，其中 ΔH_1 与 ΔH 都是反应热，而 $\Delta H'$ 与 $\Delta H''$ 则为

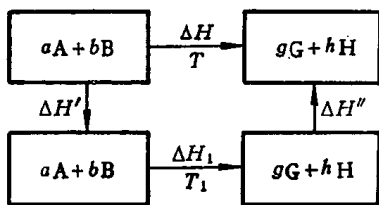


图 1-8 任意温度下反应热的计算

单纯状态变化时焓的增量。由焓的状态函数性质，有

$$\Delta H = \Delta H' + \Delta H_1 + \Delta H'' \quad (1-29)$$

ΔH_1 为已知，故需求 $\Delta H'$ 和 $\Delta H''$ 。由 (1-20) 式可求 $\Delta H'$ 及 $\Delta H''$ ：

