

· 刘志滨 陈建中 编



普通化学教程

PUTONG
HUAXUE
JIAO
CHENG

中国科学技术大学出版社

普通化学教程

刘志滨 陈建中 主编

中国科学技术大学出版社

1988·合肥

内 容 简 介

本书总结了高校的教学经验,系统地阐述了化学原理。内容包括化学热力学基础、化学平衡、溶液与离子平衡、氧化还原与电化学、原子结构与周期律、化学键与分子结构、晶体结构等十四章。本书在较宽的理论知识基础上,突出应用性知识的介绍,例如较多篇幅叙述了金属材料及高分子材料等。

本书可作为大专院校理工科普通化学课程的教材。同时,对于选修综合化学或从事化学工作的和一本较适用的自学参考书。

普 通 化 学 教 程

刘志滨 陈建中 主编

责任编辑:张春瑾 封面设计:盛琴琴

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号)

中国科学技术大学印刷厂印刷

安徽省新华书店发行 各地新华书店经售

开本: 787×1092/16 印张: 21.5 插页: 1 字数: 518千

1988年12月第1版 1988年12月第1次印刷

印数: 1—3000册

ISBN 7-312-00087-8/O·40

书号: 13474·42 定价: 4.30元

目 录

第一章 化学热力学基础

1.1 基本概念和术语	(1)
1.1.1 体系、环境和相	(1)
1.1.2 状态和状态函数	(1)
1.1.3 热力学平衡态	(2)
1.1.4 内能	(2)
1.1.5 功和热	(2)
1.1.6 体系的性质	(3)
1.2 焓与焓变	(3)
1.2.1 热力学第一定律	(3)
1.2.2 焓与焓变	(4)
1.2.3 化学反应焓变的计算	(5)
1.2.4 标准生成焓和标准燃烧焓	(6)
1.3 熵与熵变	(9)
1.3.1 自发过程与可逆过程	(9)
1.3.2 混乱度的概念	(11)
1.3.3 熵与熵增原理——热力学第二定律	(11)
1.3.4 熵变的计算方法	(13)
1.4 自由焓及自由焓变	(14)
1.4.1 自由焓与自由焓变的物理意义	(14)
1.4.2 标准自由焓和标准生成自由焓	(15)
1.4.3 吉布斯公式的应用	(15)
1.5 能源科学知识简介	(18)
1.5.1 太阳能的利用	(18)
1.5.2 氢能源的利用	(19)
1.5.3 化学反应热的利用	(19)

第二章 化学平衡

2.1 化学平衡常数	(21)
2.1.1 化学平衡常数的推导	(21)
2.1.2 化学平衡常数表达式的书写	(22)
2.1.3 气体分压定律	(23)
2.1.4 浓度平衡常数 (K_c) 与分压平衡常数 (K_p) 的关系	(23)

2.1.5 平衡常数与自由焓的关系	(24)
2.2 化学平衡的特征	(26)
2.3 化学平衡的移动	(29)
2.3.1 浓度对化学平衡的影响	(29)
2.3.2 压力对化学平衡的影响	(31)
2.3.3 温度对化学平衡的影响	(32)
2.3.4 催化剂与化学平衡的关系	(34)
2.3.5 吕·查德里 (Le·Chatelier) 原理	(35)
2.3.6 化学平衡的应用	(35)
第三章 化学反应速率	
3.1 化学反应速率	(40)
3.2 反应速率理论和活化能	(42)
3.2.1 有效碰撞理论	(42)
3.2.2 活化分子和活化能	(43)
3.2.3 过渡状态理论	(44)
3.3 浓度对化学反应速率的影响	(45)
3.3.1 质量作用定律	(45)
3.3.2 基元反应	(46)
3.3.3 反应的级数	(47)
3.4 温度对反应速率的影响	(49)
3.4.1 范特霍夫经验规律	(49)
3.4.2 阿仑尼乌斯公式	(50)
3.4.3 温度影响反应速率的理论解释	(53)
3.5 催化剂对反应速率的影响	(53)
3.5.1 催化剂的基本特征	(54)
3.5.2 催化剂影响反应速率的理论解释	(55)
3.6 链反应、爆炸反应和光化学反应简介	(56)
3.6.1 链反应	(56)
3.6.2 爆炸反应	(57)
3.6.3 光化学反应	(57)
第四章 溶液与离子平衡	
4.1 稀溶液的通性	(61)
4.1.1 溶液的浓度单位	(61)
4.1.2 稀溶液的通性	(61)
4.2 弱电解质的电离平衡	(66)
4.2.1 一元弱电解质的电离平衡	(66)
4.2.2 多元弱电解质的电离平衡	(69)
4.2.3 同离子效应和缓冲溶液	(70)

4.3 难溶电解质的溶解平衡	(73)
4.3.1 溶度积	(74)
4.3.2 溶度积规则	(76)
4.3.3 分步沉淀	(76)
4.3.4 沉淀的转化	(78)
4.4 配离子的离解平衡	(78)
4.4.1 配离子的不稳定常数和稳定常数	(78)
4.4.2 配离子平衡的移动	(80)
4.4.3 配离子之间的相互转化	(81)
4.4.4 配位反应对沉淀物溶解度的影响	(81)
4.5 酸碱质子理论	(83)
第五章 氧化还原与电化学	
5.1 原电池和电极电势	(88)
5.1.1 原电池	(88)
5.1.2 电极电势	(90)
5.2 原电池电动势和自由焓变的关系	(93)
5.2.1 E 与 ΔG 的关系	(93)
5.2.2 浓度对电动势的影响	(93)
5.2.3 浓度对电极电势的影响	(94)
5.3 电极电势和原电池的应用	(96)
5.3.1 电极电势的应用	(96)
5.3.2 原电池的应用	(100)
5.4 电解及其应用	(103)
5.4.1 电解池的组成和电极反应	(103)
5.4.2 分解电压	(103)
5.4.3 电解产物的一般规律	(105)
5.4.4 电解的应用	(106)
5.5 金属的腐蚀与防腐	(107)
5.5.1 化学腐蚀	(107)
5.5.2 电化学腐蚀	(108)
5.5.3 金属腐蚀的防止	(109)
第六章 原子结构与周期律	
6.1 近代原子结构理论发展简述	(112)
6.1.1 氢原子光谱	(112)
6.1.2 玻尔理论	(113)
6.2 核外电子运动状态波函数	(115)
6.2.1 微观粒子的波粒二象性	(115)
6.2.2 海森堡测不准原理	(116)

6.2.3 波动方程.....	(116)
6.3 核外电子运动状态量子数.....	(117)
6.3.1 电子的空间分布.....	(118)
6.3.2 波函数的图象.....	(119)
6.3.3 四个量子数.....	(121)
6.4 多电子原子的能级.....	(123)
6.4.1 轨道的近似能级图.....	(123)
6.4.2 电子排布原则.....	(124)
6.4.3 元素的电子结构.....	(125)
6.4.4 周期表和电子构型.....	(129)
6.5 元素性质的周期性.....	(130)
6.5.1 原子半径.....	(130)
6.5.2 电离能.....	(132)
6.5.3 电子亲合势.....	(134)
6.5.4 元素的电负性.....	(135)
第七章 化学键与分子结构	
7.1 化学键及其类型.....	(138)
7.1.1 离子键.....	(138)
7.1.2 共价键.....	(139)
7.2 共价键的价键理论.....	(141)
7.2.1 价键法.....	(141)
7.2.2 杂化轨道理论.....	(143)
7.2.3 重键.....	(147)
7.2.4 共价键的键参数.....	(149)
7.3 价层电子对互斥理论.....	(150)
7.3.1 分子形状.....	(150)
7.3.2 VSEPR理论要点.....	(151)
7.4 共价键的分子轨道理论.....	(152)
7.4.1 分子轨道理论的要点.....	(154)
7.4.2 分子轨道理论的应用.....	(155)
7.5 分子间力和氢键.....	(157)
7.5.1 偶极矩和分子的极性.....	(157)
7.5.2 分子间力.....	(158)
7.5.3 氢键.....	(158)
第八章 晶体结构	
8.1 晶体概述.....	(161)
8.1.1 晶体与非晶体.....	(161)
8.1.2 晶格及晶格类型.....	(162)

8.2 离子晶体及离子极化.....	(164)
8.2.1 离子晶体.....	(164)
8.2.2 离子的极化.....	(169)
8.3 金属晶体与金属键.....	(174)
8.3.1 金属晶体的基本特征.....	(174)
8.3.2 金属键理论.....	(176)
8.4 原子晶体和分子晶体.....	(178)
8.4.1 原子晶体.....	(178)
8.4.2 分子晶体.....	(178)
8.5 过渡型晶体.....	(180)
8.5.1 过渡型晶体的特征.....	(180)
8.5.2 单质的晶体结构与物理性质.....	(181)
8.6 液晶的简介.....	(184)
第九章 配位化合物结构	
9.1 配合物的基本概念.....	(187)
9.1.1 配合物的定义.....	(187)
9.1.2 配合物的组成.....	(188)
9.1.3 配合物的命名简介.....	(190)
9.2 配合物的化学键理论.....	(191)
9.2.1 价键理论.....	(191)
9.2.2 晶体场理论.....	(196)
9.3 螯合物.....	(199)
9.4 几种特殊的配合物.....	(201)
9.4.1 多核配合物.....	(201)
9.4.2 羰基配合物.....	(202)
9.4.3 烯炔配合物.....	(202)
9.5 配合物的应用.....	(203)
9.5.1 在分析化学中的应用.....	(203)
9.5.2 在工业方面的应用.....	(203)
9.5.3 生命中的配合物.....	(204)
第十章 金属元素及材料	
10.1 金属概述.....	(206)
10.1.1 金属的特征.....	(206)
10.1.2 金属的一般化学性质.....	(208)
10.2 合金.....	(209)
10.2.1 固溶体.....	(209)
10.2.2 金属化合物.....	(210)
10.3 碱金属和碱土金属.....	(211)

10.3.1	物理性质	(211)
10.3.2	化学性质	(213)
10.3.3	单质的制备及应用范围	(213)
10.4	过渡金属元素及其邻近的金属元素	(215)
10.4.1	分类	(215)
10.4.2	物理性质	(215)
10.4.3	化学性质	(218)
10.5	重要金属及合金材料	(221)
10.5.1	铝及其合金	(221)
10.5.2	钛及其合金	(223)
10.5.3	钒、铌和钽	(224)
10.5.4	铬、钼和钨	(225)
10.5.5	锰	(227)
10.5.6	铁	(229)
10.5.7	铜及其合金	(230)
10.5.8	稀土金属	(231)

第十一章 非金属元素及材料

11.1	非金属元素概述	(233)
11.1.1	非金属元素价层电子构型和氧化态	(233)
11.1.2	非金属元素成键特征	(233)
11.1.3	非金属元素单质性质	(234)
11.2	非金属共价型氢化物	(235)
11.2.1	热稳定性	(236)
11.2.2	还原性	(236)
11.2.3	酸碱性	(237)
11.3	非金属氧化物与含氧酸	(237)
11.3.1	氧化物	(237)
11.3.2	含氧酸	(238)
11.3.3	缩合酸	(240)
11.4	非金属含氧酸盐	(241)
11.4.1	溶解性	(241)
11.4.2	热稳定性	(241)
11.4.3	氧化还原性	(242)
11.5	无机非金属材料概述和分类	(243)
11.5.1	无机非金属材料的特点和应用	(244)
11.5.2	无机非金属材料的分类	(244)
11.6	陶瓷材料	(245)
11.6.1	陶瓷的制作与分类	(245)

11.6.2 陶瓷的用途	(246)
11.7 半导体材料	(246)
11.7.1 半导体物质的特性和结构	(246)
11.7.2 半导体材料的种类	(248)
11.7.3 半导体材料的用途	(249)
11.8 磁性材料	(249)
11.8.1 硬磁性材料	(249)
11.8.2 软磁性材料	(150)
11.9 硅酸盐材料	(251)
11.9.1 水玻璃	(251)
11.9.2 水泥	(252)
11.9.3 玻璃	(253)
11.10 高强度无机材料	(253)
11.10.1 金刚石	(253)
11.10.2 碳化硅 (SiC)	(254)
11.10.3 氮化硼 (BN)	(254)
11.11 无机润滑剂和无机胶粘剂	(254)
11.11.1 无机润滑剂	(254)
11.11.2 无机胶粘剂	(256)
11.12 光导纤维与激光材料简介	(257)
11.12.1 光导纤维	(257)
11.12.2 激光材料	(257)
第十二章 有机高分子材料	
12.1 高分子化合物概述	(259)
12.1.1 链节、聚合度、单体	(259)
12.1.2 高分子化合物的命名	(260)
12.1.3 高分子化合物的分类	(260)
12.1.4 分子量及其分布	(260)
12.2 高分子化合物的合成	(262)
12.2.1 缩聚反应	(262)
12.2.2 加聚反应	(262)
12.3 高分子化合物的结构与性能	(263)
12.3.1 大分子结构学说	(263)
12.3.2 高分子结构的柔顺性	(264)
12.3.3 高分子化合物的物态和力学状态	(265)
12.4 高分子材料的性能及测试	(267)
12.4.1 机械性能	(267)
12.4.2 物理性能	(268)

12.4.3 化学稳定性 —— 老化及防止	(269)
12.5 高分子材料各论	(270)
12.5.1 工程塑料	(270)
12.5.2 合成橡胶	(273)
12.5.3 复合材料	(275)
12.5.4 胶粘剂	(276)
第十三章 生物功能高分子	
13.1 蛋白质	(281)
13.1.1 蛋白质的结构	(281)
13.1.2 蛋白质结构与功能的关系	(283)
13.2 酶	(283)
13.2.1 酶的化学本质	(284)
13.2.2 酶的催化机理	(284)
13.3 糖类	(285)
13.3.1 单糖	(285)
13.3.2 二糖	(286)
13.3.3 多糖	(287)
13.4 核酸	(288)
13.4.1 核酸的组成	(288)
13.4.2 核酸的结构	(290)
13.4.3 核酸的功能	(293)
13.5 脂类和维生素	(296)
13.5.1 脂类	(296)
13.5.2 维生素	(299)
第十四章 环境化学基础	
14.1 人类与环境	(303)
14.1.1 环境与环境污染	(303)
14.1.2 人类与环境的关系	(304)
14.2 大气污染及其防治	(305)
14.2.1 主要大气污染物及其发生机理	(306)
14.2.2 大气污染的防治	(309)
14.3 水的污染及其防治	(312)
14.3.1 水的污染	(313)
14.3.2 水污染的防治	(315)
14.4 工业废弃物的处理和利用	(317)
14.4.1 废石和尾矿的处理与利用	(317)
14.4.2 煤灰渣的处理与利用	(318)
14.4.3 城市垃圾的处理	(319)

14.5 化学致癌物.....	(319)
14.5.1 亚硝胺类.....	(319)
14.5.2 黄曲霉毒素.....	(320)
14.5.3 3,4-苯并芘	(320)

附录

1. 本书所用单位制.....	(322)
2. 热力学数据表.....	(323)
3. 电离常数表.....	(325)
4. 一些常见物质的溶度积.....	(326)
5. 标准电极电势表.....	(327)

后记

第一章 化学热力学基础

热力学是一门基础科学，是人们在生产实践中总结出来并应生产的需要而发展起来的。热力学是研究热能和其它形式的能量之间的转换，以及能量与物质特性之间的关系。应用热力学原理于化学，即为化学热力学。它主要是研究化学反应中的能量转换和传递，以及化学反应进行的方向和限度等。化学热力学是近代化学的基础理论之一。

运用化学热力学方法分析和处理实际问题，其最大特点是结论的可靠性，这是因为化学热力学是建立在广泛实践的热力学原理基础之上，并且在运用热力学方法的推论中，无须要求研究对象作任何假设，即热力学方法对一切物质都适用。至今在人类的实践中，还没有发现热力学正确推论的结果与客观事实有矛盾的地方。本章着重讨论焓、熵以及自由焓等热力学函数，并运用这些函数讨论化学反应的能量变化、反应进行的方向和限度。

1.1 基本概念和术语

1.1.1 体系、环境和相

用热力学方法研究问题时，首先要明确所研究的对象。人为地将所研究的一定范围的物体或空间与其余部分（物体或空间）分开，作为我们研究对象的这一部分，就称为体系；体系以外的部分，称为环境。环境可以是无限大的宇宙，但通常是指对体系有影响的有限部分。

根据体系与环境的关系，可将体系分为三类：

1. 敞开体系：体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换。
2. 封闭体系：体系与环境之间无物质交换，仅有能量交换。
3. 孤立体系：体系与环境之间既无物质交换，又无能量交换。

例如将盛有一定量水的广口瓶选作体系，则此体系为敞开体系，因为它既有水的蒸发和气体的溶解（即体系与环境之间有物质交换），又有瓶内外的热量交换（即体系与环境之间有能量交换）。若将瓶口塞起来，则此体系就成为封闭体系，除非另加说明，我们所讨论的体系都是封闭体系。若把所用的广口瓶改为封闭的保温瓶，则此体系就接近于孤立体系。实际上孤立体系仅是科学上的抽象，是一种理想的情况，绝对的孤立体系是没有的。

将体系中物理性质和化学性质完全相同的部分称为相，相与相之间有分界面，可以用机械的方法分开。相是一个宏观的概念。只有一个相的体系称为单相体系（也称均相体系或均匀体系），至少含有两个相的体系称为多相体系（又称非均相体系或非均匀体系）。

1.1.2 状态和状态函数

要讨论一个体系的化学反应或相变化，就得确定体系在变化前后的一系列性质，例如体

系的质量、温度、压力、密度、组成等变化情况。而这些物理性质和化学性质的总和就构成了体系的状态。

当这些性质都具有一定的数值时,我们说体系就处于一定的状态。例如,处于标准状态下的气体,温度 $T = 273.15\text{K}$, 压力 $p = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, 当物质的量 $n = 1\text{mol}$ 时, 体积 $V = 22.414\text{dm}^3$ 。若其中某一性质发生变化时,气体便从标准状态变为另一状态。标准状态若为始态,则变化到另一最终状态就为终态。用数学语言来描述,就是体系的每一种性质都可以看作是体系的状态函数,简称状态函数。上述的物理量 p, V, T, n 都是状态函数,它们之间有一定的相互依从关系,即 $pV = nRT$, R 为气体常数,其数值为

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1.01325 \times 10^5 (\text{Pa}) \times 0.022414 (\text{m}^3)}{1 (\text{mol}) \times 273.15 (\text{K})} = 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

状态函数的重要特性是它仅取决于体系的始态和终态,而与体系变化途径无关。例如我们将一杯水从 280K 加热到 300K , 则水温变化只由 280K (始态) 和 300K (终态) 所决定,即 $\Delta T = (300 - 280)\text{K}$, 至于 280K 的水是用酒精灯加热,还是用电炉加热,或是将水由 280K 加热到 320K 再冷却至 300K , 还是先将水冷却至 100K , 再加热到 300K , 都对温度这一状态函数的变化值 (ΔT) 没有影响。

1.1.3 热力学平衡态

当环境因素不再影响体系时,体系的各种性质都不再随时间而变化,体系所处的状态称为热力学平衡态。热力学平衡态包括四方面的平衡:即热平衡、力学平衡、化学平衡、相平衡。这四种平衡条件只要有一种不能满足,则体系就处于非平衡状态。例如体系没有达到热平衡,体系各部分的温度就不相同,就无法用统一温度来描述体系的状态。所以今后我们若提到体系的状态,就是指热力学平衡态。从宏观上看热力学平衡态是静止的,体系的各个性质都不随时间改变,但从微观上看,组成物质的微粒是在不停地运动的,只不过是微粒运动的统计平均值不随时间改变而已。所以热力学平衡态也是一种动态平衡。

1.1.4 内能

内能是指体系内部能量的总和,用符号“ U ”表示。它包括:①微粒运动的平动能。②微粒之间相互作用的势能。③分子中原子、电子之间互相作用及运动的能量。④原子核内的能量等。但不包括整个物体运动的动能和处在外力场中的势能。一定量的某种物体的内能是由物质种类、温度、体积等性质所决定的,所以内能也只与体系的状态有关,是状态函数。任何一个体系内能的绝对值,都还无法测得。当体系发生变化时,其内能变化值 (ΔU) 可以通过体系与环境所交换的热和所做的功来衡量。

1.1.5 功和热

功和热是体系状态发生变化时与环境进行能量交换的两种不同形式。当体系和环境存在着温度差时,两者之间就会发生能量的交换,热会自动地从高温的一方向低温的一方传递,直至温度相等而建立起热平衡为止。这种自动进行的过程称为自发过程。相反的过程称为非自发过程。在上述过程中,被热运动所传递的能量就是热量。热是能量传递的形式,只在

能量传递的过程中才有意义。由于传递的是热运动的能量，所以不论是体系或环境，其内部都会发生相应的变化。因此传热是改变体系内能的一种方式。热量用符号“ Q ”表示。

功有多种形式。如表面功、电功和体积功（或膨胀功）等。通常我们把体积功以外的其它功统称为非体积功（也称有用功或非膨胀功），化学反应在一般条件下只做体积功，功用符号“ W ”表示。

做功和传递热量有其等效的一面，但本质是不相同的。物体通过宏观位移而实现做功，功是有规则的能量传递，热量传递靠的是分子之间的相互作用，是无规则的能量传递形式。功和热量都不是状态函数。

热力学对热和功的正、负号作出如下规定：

若体系对环境做功（如体系体积膨胀）， W 为（+）值；若环境对体系做功（当体系被压缩）， W 为（-）值。体系吸热时， Q 为（+）值；体系放热时， Q 为（-）值。热和功的单位均为能量单位，都用焦耳（J），也常用其倍数，即千焦（kJ）。

1.1.6 体系的性质

体系的质量、体积、温度、压力、密度、组成等是体系的宏观性质，称为体系的热力学性质，简称体系的性质。体系的性质是多种多样的，按其特性可分为两类：

1. 广度性质（又称容量性质），这类性质的数值与体系中物质的量成正比。例如体积、质量及热容量等都是体系的广度性质。由于体系的总质量是组成该体系的各部分的质量总和，体系的总体积是各部分体积之和，所以整个体系的某种广度性质是体系中各部分该种性质的总和。即体系的广度性质在一定条件下具有加和性。

2. 强度性质，这类性质的数值取决于体系自身的特性，与体系的数量无关。如温度、压力、密度、粘度等即是体系的强度性质，它与广度性质不同，不具有加和性。

1.2 焓 与 焓 变

1.2.1 热力学第一定律

十九世纪，随着产业革命的发展，能量问题急待解决。有些人曾宣称设计了所谓的不消耗能量而能对外做功的机器（即第一类永动机）。实践证明，这种幻想无一例外地破灭了。许多科学家相继提出了能量守恒的概念。焦耳（J. P. Joule）自1840年起，用了二十多年的时间，进行了大量的实验，明确指出热和功之间的转化有严格的定量关系。这样，能量守恒与转化定律才获得举世公认。

这一定律告诉我们，一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，可以转化或传递，但在转化或传递的过程中各种形式能量的总和保持不变。化学热力学是研究宏观静止的体系，

不考虑整个体系运动的动能和体系在外力场中的位能，只着眼于体系的内能（ U ）。举例如下：

若体系由始态（内能为 U_1 ）变为终态（内能为 U_2 ），变化过程中体系从环境吸收热量 Q ，并对环境做功 W ，则根据能量守恒定律，体系内能的变化为

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

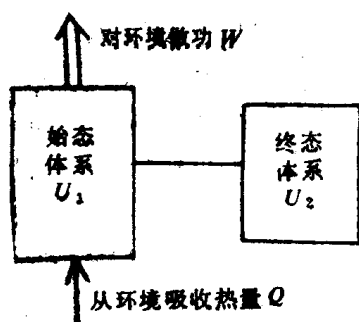


图 1-1 体系能量转换示意图

这就是热力学第一定律的数学表达式，即过程中体系内能的增量等于体系所吸收的热量减去体系对环境所做的功。热力学第一定律说明了内能、热量和功可以相互转化以及它们之间转化时的数量关系，它是能量守恒与转化定律在热力学体系中所具有的特殊形式。如图 1-1 所示。

根据式 (1-1) 很容易得出如下结论：对于封闭体系来说，如果体系吸收的热大于体系对环境做功所消耗的能量，即 $Q > W$ 或 $Q - W > 0$ ，则体系的内能增加 ($\Delta U > 0$)；反之，如果 $Q < W$ 或 $Q - W < 0$ ，则体系内能减小 ($\Delta U < 0$)。

1.2.2 焓与焓变

如前所述，热是能量传递的一种形式，不是状态函数但是在特定的条件下，过程中的热却可以成为一个只取决于体系始态和终态的量。现以第一定律分别讨论如下：

1. 恒容反应热

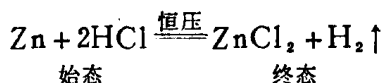
在密闭容器中进行的化学反应，不论有无气体产生，反应前后体系的体积未发生变化，属于恒容过程。在恒容过程中， $\Delta V = 0$ ，因而 $W_{\text{体系}} = p\Delta V = 0$ 。根据热力学第一定律，因为 $W = 0$

所以 $\Delta U = Q_v$ (1-2)
 Q_v 称为体系的恒容反应热。

式 (1-2) 的物理意义是：在体系不做体积功的条件下，恒容过程所吸收的热量全部用来增加体系的内能 (ΔU)。因内能是状态函数， ΔU 只取决于体系的始态、终态而与途径无关，所以恒容过程中的热 (Q_v) 也必然只决定于始态、终态而与途径无关。应当强调的是，只有在这种特定的条件 (恒容) 下，二者在数值上才相等，而从概念上来讲，两者的性质是完全不同的，一个是能量的传递，一个是能量的变化值。

2. 恒压反应热与焓

大多数化学反应是在常压 (恒压) 下进行的，因此讨论恒压反应热具有实际意义。例如锌与稀盐酸的反应



始态是反应物，终态是生成物，压力 p 恒定，体积由 V_1 变为 V_2 ，此反应体系在变化过程中，不仅有热量变化，还有反抗外力而做功 (即体积功)，则由热力学第一定律得：

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - W = Q_p - p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

因为

$$p_1 = p_2 = p_{\text{外}}$$

所以

$$U_2 - U_1 = Q_p - (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

经整理得：

$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$$

$(U + pV)$ 是一种能量组合形式，因为 p, V, U 都是体系的状态函数，其组合形式 $(U + pV)$ ，也是体系的状态函数。

$$\text{令} \quad H \equiv U + pV \quad (1-3)$$

焓(H)等于体系内能与体系体积和所受压力乘积的和。焓(H)和内能(U)一样,无法测得其绝对值,而在实际应用中只需要知道其变化值。

由于焓(H)是状态函数,故在体系的状态改变时,可用相应的增量,即

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$$

$$\text{所以} \quad \Delta H = Q_p \quad (1-4)$$

ΔH 就是体系焓的变化,简称为体系的焓变,它具有能量单位,通常用“ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ”。

式(1-4)的物理意义:在恒压过程的特定条件下,体系只作体积功时,体系所吸收或放出的热量 Q_p 等于体系的焓变 ΔH 。若 $\Delta p \neq 0$, 根据定义 $H = U + pV$, 则有 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ 。这时 $\Delta H \neq Q$ 。

应该强调的是, $\Delta H = Q_p$ 只是在特定的条件(即恒压)下,二者在数值上才相等,而不是概念和性质上的等同。 ΔH 是状态函数,而热量不是状态函数。但是根据式(1-4)在特定的条件下, ΔH 只与体系的始、终态有关而与途径无关,所以 Q_p 也只与体系的始、终态有关而与途径无关。

1.2.3 化学反应焓变的计算

1840年盖斯(Hess)总结出一条重要的经验规律:在恒压条件下,物质反应的热效应只与所处的始态和终态(包括温度、反应物和产物的量及聚集态等)有关,而与变化的途径无关。

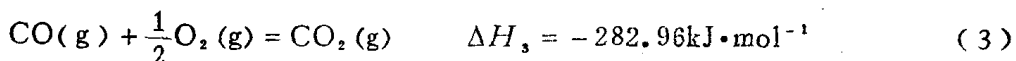
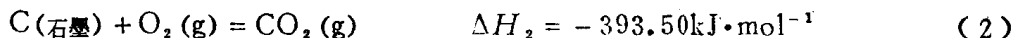
盖斯是在热力学第一定律建立之前,从分析大量热效应的实验数据出发提出此定律的。在热力学第一定律建立以后,盖斯定律就成为热力学第一定律的必然结果。

由上可知,盖斯定律只适用于反应过程中的每一步都是恒压或恒容的过程。盖斯定律的意义在于利用热化学方程式,能方便地计算一些难以直接测量、或根本无法测量的反应热效应。

例 1-1 在煤气生产中,我们需要知道下列反应的热效应;即反应式(1)的 $\Delta H_1 = ?$



解 若使石墨经燃烧完全变成 CO 那是很难做到的,因为 CO 可以继续被氧化成 CO_2 , 因此 ΔH_1 不能直接由实验测得。但是石墨燃烧生成 CO_2 以及 CO 再燃烧生成 CO_2 的热效应是可以测得的:



根据盖斯定律可以间接求得 ΔH_1 。

我们可以设想, C 生成 CO_2 有两条途径: 途径 I 是一步完成, 即 C 与 O_2 生成 CO_2 , 其反应热为 ΔH_2 ; 途径 II 分二步完成, 先是 C 与 O_2 生成 CO, 其反应热为 ΔH_1 , 然后