

高等学校规划教材·化学  
PROGRAMMING TEXTBOOKS FOR HIGHER EDUCATION



# 普通化学

西北工业大学普通化学教学组 编

西北工业大学出版社

# 普通化学

西北工业大学普通化学教学组 编

西北工业大学出版社

**【内容简介】** 本书是根据教育部《大学化学教学基本要求》编写的。内容主要有化学热力学基础、化学动力学基础、溶液、电化学原理与应用、原子结构、共价键与分子结构、配位化合物、固体结构、元素概论及化合物结构与性质以及生命的化学基础。另外,部分章节除了基础内容外,还适当联系工程实际提供了扩展阅读内容,既有利于实施教学基本要求,又有利于拓展读者的知识面。

本书可作为高等工科(非化工)各专业化学基础课程的教材,也可供相关科研人员、工程技术人员参考使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

普通化学/西北工业大学普通化学教学组编. —西安:西北工业大学出版社,2013.8

ISBN 978-7-5612-3819-6

I. ①普… II. ①西… III. ①普通化学—高等学校—教材 IV. ①06

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第214289号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路127号 邮编:710072

电话:(029)88493844 88491757

网址:www.nwpup.com

印刷者:兴平市博闻印务有限公司

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印张:19.625 插页1

字数:479千字

版次:2013年9月第1版 2013年9月第1次印刷

定价:38.00元

# 前 言

化学是在原子和分子层次上研究物质的组成、性质、结构和物质间转化规律的学科。自从有了人类,人类便与化学结下了不解之缘。钻木取火,烹煮食物,烧制陶器,冶炼青铜器和铁器,都是化学技术的应用。正是这些应用,极大地促进了当时社会生产力的发展,成为人类进步的标志。近代以来,化学家经历艰难险阻,在曲折历程中不倦跋涉,拨云见日,建立新理论、发现新元素、提出新方法,逐渐形成了现代化学知识体系。

今天,人类上九天揽月,下五洋捉鳖,人类文明进入到了前所未有的高度。化学是人类文明进步的重要工具,也是人类文明进步的产物,其与社会多方面的需求密切相关。化学不仅要为人类提供衣食住行,还要为日益减少和稀缺的资源材料提供替代品,而且开发资源、征服疾病、加强国防、保护环境等都要依靠化学这一强有力的工具。目前所讲的高科技包括信息技术、新材料技术、生物技术等领域,任何一个领域都离不开化学问题。化学已成为现代高科技发展和社会进步的基础和先导,是一门社会需求的中心学科。每个技术人员即使不必亲自处理化学问题,至少也必须具备提出有关化学问题的能力。而没有基本的化学基础知识,是很难有这种能力的。

化学教育是高级技术人才培养通识教育的重要组成部分,也是提高人文素养的重要途径。化学经过几千年的发展,已形成包括无机化学、有机化学、分析化学和物理化学为基本骨架的基础化学体系,而且,随着化学与其他学科的不断交叉融合,新的交叉化学学科不断涌现,如高分子化学、环境化学、生物化学等。普通化学是化学领域和各分支学科中化学基础知识的概括,扼要地讲述了化学的基本原理、基本理论及基本知识,当然也就是化学学科知识的基石。

学习普通化学,可以使学生掌握现代化学的基本知识和理论体系,了解化学在社会发展和现代科技进步中的作用。培育学生用现代化学的观点去观察分析工程技术问题的素养,提高学生解决工程领域化学相关问题的能力,是现代社会发展对复合型人才的基本要求,也是科技进步对高级工程技术人才的基本要求。

“工欲善其事,必先利其器”。“器”本意指工具,在学习方面,可以指辅助学习的一切材料。一本好的教材,必须与最终培养目标相适应,深入浅出,融会贯通,符合教学规律和认知规律,并在实践中接受检验。

本书是由西北工业大学普通化学教学组在总结多年教学实践经验的基础上,根据2012年教育部提出的《大学化学教学基本要求》编写的。本书涵盖了当今普通化学中的基本内容,总体安排采用由宏观理论到微观理论,再将两者适当联系,并在联系实际的材料中综合应用。同时,考虑到适当扩大视野,适应不同专业的要求以及学有余力的学生的要求,书中也有适当加深和拓宽的内容,其原则是从工科角度出发,适当反映新科技知识,联系有关工程实践。

本书共分 10 章,第一章由欧植泽、高云燕编写,第二章由王景霞编写,第三章由朱光明、张诚编写,第四章由耿旺昌编写,第五章由尹德忠编写,第六章由刘根起编写,第七章由王欣编写,第八章由管萍编写,第九章由岳红、殷明志编写,第十章由钦传光编写;马晓燕负责提出编写要求及详细的修改提纲,岳红、尹德忠、陈芳、王欣负责全书的统稿工作。西北工业大学化学系苏克和教授、胡小玲教授及教学组的其他成员对本书的编写、出版提出了许多有益的建议和指导意见。

本书承蒙西北大学唐宗熏教授进行了认真细致的审阅,提出了许多宝贵意见,使本书增色不少,特致以衷心的感谢。另外,在本书编写过程中参考了许多文献资料,在此对原作者表示感谢。

由于水平有限,书中疏漏、不妥之处在所难免,请读者批评指正,以便不断改进和完善。

编者

2013 年 6 月

# 目 录

<b>第一章 化学热力学基础</b> .....	1
第一节 热力学第一定律.....	1
第二节 化学反应热效应的计算.....	6
第三节 热力学第二定律与反应自发方向的熵判据.....	12
第四节 吉布斯函数变与反应自发方向的判断.....	15
第五节 化学反应进行的限度——化学平衡.....	21
第六节 化学平衡的移动.....	24
思考与练习题.....	29
<b>第二章 化学动力学基础</b> .....	35
第一节 化学反应机理简述.....	36
第二节 化学反应速率的表示方法及测定.....	39
第三节 浓度对反应速率的影响.....	40
第四节 温度对反应速率的影响.....	44
第五节 催化剂对反应速率的影响.....	47
阅读材料.....	50
思考与练习题.....	54
<b>第三章 溶液</b> .....	57
第一节 溶液浓度的表示法.....	57
第二节 非电解质稀溶液的依数性.....	59
第三节 单相解离平衡.....	66
第四节 多相解离平衡.....	71
思考与练习题.....	76
<b>第四章 电化学原理及应用</b> .....	79
第一节 原电池与氧化还原反应.....	79
第二节 电极电势、能斯特方程及其应用.....	84
第三节 电解池.....	96

第四节 金属的腐蚀与防护	105
第五节 化学电源	112
阅读材料	119
思考与练习题	125
<b>第五章 原子结构</b>	<b>130</b>
第一节 原子光谱与玻尔理论	130
第二节 原子中电子的特性和运动规律	133
第三节 核外电子的分布规律	142
第四节 原子的基本性质	150
阅读材料	155
思考与练习题	158
<b>第六章 共价键与分子结构</b>	<b>164</b>
第一节 共价键	164
第二节 杂化轨道理论与分子的空间构型	170
第三节 分子的极性与极化	174
第四节 分子间力和氢键	176
阅读材料	180
思考与练习题	182
<b>第七章 配位化合物</b>	<b>185</b>
第一节 基本概念和命名	185
第二节 配离子在溶液中的配位平衡	190
第三节 化学键理论	194
阅读材料	201
思考与练习题	204
<b>第八章 固体结构</b>	<b>207</b>
第一节 晶体的结构特征	207
第二节 离子晶体	210
第三节 金属晶体	214
第四节 其他类型的晶体	219
第五节 金属型化合物和新型陶瓷材料	223
阅读材料	228
思考与练习题	234
<b>第九章 元素概论及化合物结构与性质</b>	<b>236</b>
第一节 s 区元素概论及化合物	237

---

第二节 p 区元素概论及化合物 .....	238
第三节 d 区(ds 区)元素概论及化合物 .....	250
阅读材料 .....	255
思考与练习题 .....	259
<b>第十章 生命的化学基础</b> .....	<b>261</b>
第一节 生命的化学起源与进化 .....	262
第二节 构成生命的化学元素 .....	265
第三节 构成生命的小分子 .....	266
第四节 构成生命的生物大分子 .....	277
思考与练习题 .....	287
<b>附录</b> .....	<b>288</b>
附录一 热力学数据(298.15 K, 100 kPa) .....	288
附录二 一些有机物的标准燃烧热(298.15 K) .....	302
附录三 不同温度下水蒸气的压力 .....	303
附录四 一些常见弱电解质在水溶液中的解离常数 .....	304
附录五 一些常见物质的溶度积(298 K) .....	305
<b>参考文献</b> .....	<b>306</b>
<b>元素周期表</b>	



# 第一章 化学热力学基础

人体活动需要能量,车辆、飞机、舰艇运转需要动力,这些能量和动力通常是由食物的氧化和燃料的燃烧提供的,也就是在化学反应中由化学能转换而来的。那么,一种燃料燃烧时能提供多少能量呢?预期的某种高能燃料是否高能?如何计算?解决这些问题必须要有一定的理论基础,其中化学热力学便是解决这些问题的重要基础理论。

热力学是研究能量相互转换过程中所遵循的规律的科学。化学热力学(Chemical thermodynamic)是热力学在化学领域中应用的一门学科。化学热力学的内容极其丰富,但作为化学热力学基础,主要解决化学反应中的两个问题:

- (1) 化学反应中能量是如何转换的。
- (2) 化学反应进行的方向以及化学反应的最大限度。

热力学第一定律可以解决第一个问题。热力学第二定律和第三定律可以解决第二个问题。热力学三大定律是人类实践经验的总结,它的正确性是由无数次的实验事实所证实的,它不能从逻辑上或用理论方法加以证明。

化学热力学虽然能解决许多化学问题,但它也有一定的局限性。首先,在化学热力学研究的变量中不包括时间,因此,它不确定化学反应的快慢。化学热力学只能说明一个化学反应是否能自发进行,能进行到什么程度,但不能说明进行化学反应所需的时间有多长,这些是化学动力学所研究的主要问题。其次,化学热力学研究的对象是足够大量微粒的体系,即物质的宏观性质。对于物质的微观性质,即个别或少数原子、分子的行为,热力学无能为力,这些问题将在原子及分子结构中给予阐述。

## 第一节 热力学第一定律

### 一、热力学的术语和基本概念

#### 1. 系统和环境

研究热力学问题时,通常把一部分物体和周围其他物体划分开来,作为研究的对象,这部分被划出来的物体就称为系统。系统以外的部分(或与系统相互影响可及的部分)叫作环境。系统和环境之间不一定要有明显的物理分界面,这个界面可以是实际的,也可以是想象的。例如,一个烧杯中放有蔗糖溶液,研究对象是蔗糖溶液,那么,蔗糖溶液就是研究的系统,而烧杯及周围的一切都是环境;但如果把蔗糖当作研究对象,则水和烧杯就属于环境中的一部分,此时水和蔗糖的界面就只能靠想象了。

在热力学中主要研究能量相互转化,因此,系统和环境间是否有能量传递是十分重要的。按照系统和环境间是否有能量和物质的转移,可将系统分为以下几类:

(1)开放系统:也叫敞开系统,它和环境之间既有能量的交换,也有物质的交换。例如,在一个烧杯中装有水,这杯水就是一个开放系统。因为它既不保温以阻止热能的交换,也不封闭以阻止水蒸气的挥发。化学热力学一般不研究开放系统。

(2)封闭系统:这种系统和环境之间只有能量交换,而没有物质交换。例如,一个紧塞的瓶子中装有水,这瓶水虽不会挥发掉,但它却和外界有热量交换。化学热力学主要研究的是封闭系统。在化学热力学中,不但要研究系统和环境之间不同能量形式的转换和传递,还特别要研究化学能变成其他形式的能量,如热和功的问题。

(3)孤立系统:这种系统和环境之间既没有物质的交换,也没有能量的交换。例如,带塞保温瓶中放有水,它的绝热密闭性很好,可看作是一个孤立系统。实际上,孤立系统是一种理想状态。保温瓶的保温不是绝对的,瓶内水温仍会缓慢下降,经一段时间后,系统和环境之间能量交换就可以明显地显示出来。相反,如果在一个隔热不好的密闭容器里研究一个爆炸反应,因爆炸反应时间很短,在如此短的时间内,系统和环境间能量交换极小,爆炸反应放出的热与其相比较而言要大得多。因此,这样一个隔热不好的装置,在一定条件下仍可以看作是一个孤立系统。

## 2. 状态和状态函数

热力学系统的状态是系统的物理性质和化学性质的综合表现。这些性质都是系统的宏观性质,如质量、温度、压力、体积、浓度、密度等。以上这些描述系统状态的物理量就是状态函数。当所有的状态函数一定时,系统的状态就确定了。系统中只要有一个状态函数改变了,那么系统的状态就改变了,系统的这种变化称为过程。如下列出了几个重要过程的含义:

(1)等温过程。在温度恒定的条件下系统状态发生变化,这种过程叫等温过程或恒温过程。

(2)等压过程。在压力恒定的条件下系统状态发生变化,这种过程叫等压过程或恒压过程。

(3)等容过程。在体积恒定的条件下系统状态发生变化,这种过程称为等容过程或恒容过程。

(4)绝热过程。系统变化时与环境交换的热量为零。

(5)循环过程。系统由始态出发,经过一系列变化,又回到起始状态,这种始态和终态相同的变化过程称为循环过程。

实际上,系统的状态函数之间不是相互独立的,而是相互关联的。例如,对于单一组分气体来说,描述系统状态的状态函数有4个:压力、温度、体积、物质的量。只要确定了压力、温度、物质的量这3个状态函数,系统的状态就确定了。

一个热力学过程的实现,可通过不同的方式来完成,完成一个过程的具体步骤称为途径。如图1-1所示,一个系统可由起始状态(298 K, 100 kPa)经过恒温过程变化到另一状态(298 K, 500 kPa),再经过恒压过程变化到终态(373 K, 500 kPa)。这个变化过程也可以采用另一个途径,先由起始状态经过恒压过程变化到一个状态(373 K, 100 kPa),再经过恒温过程变化到终态(373 K, 500 kPa)。

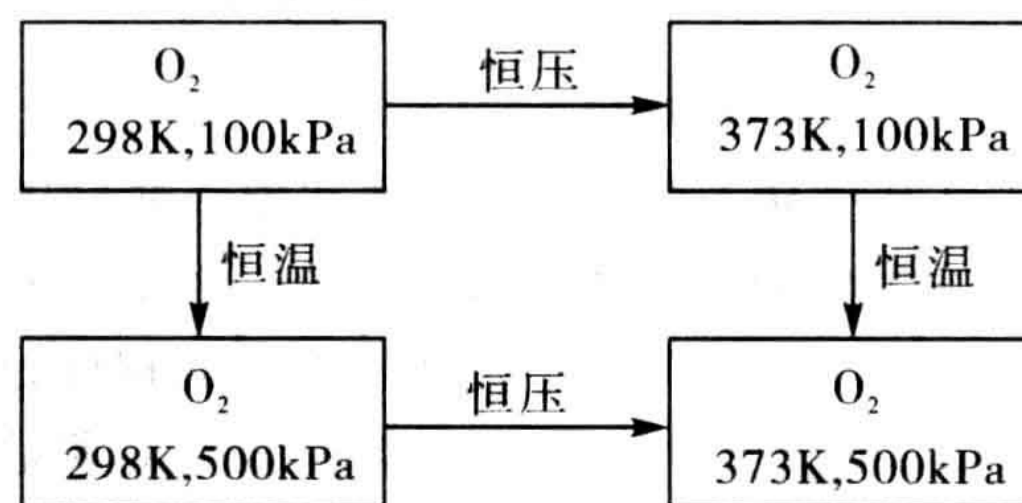


图 1-1 过程和途径

kPa)。系统由始态变化到终态,虽然途径不同,但是系统状态函数的变化值却是相同的,即

$$\Delta T = T_{\text{终}} - T_{\text{始}} = 373 - 298 = 75 \text{ K}$$

$$\Delta p = p_{\text{终}} - p_{\text{始}} = 500 - 100 = 400 \text{ kPa}$$

根据以上内容,可以总结出状态函数的三大性质:

- (1) 状态函数的变化值只取决于系统的始态和终态,而与变化的途径无关;
- (2) 系统的状态确定后,该系统的状态函数有唯一确定值;
- (3) 循环过程的状态函数变化值等于零。

### 3. 相与态

系统中物理性质、化学性质完全相同的部分叫作一个相。在指定条件下,相与相之间存在明显的界面。只有一个相的系统(如:一杯溶液或一瓶气体)叫作单相系统或均匀系统。含有两个相或两个相以上的系统叫作多相系统或不均匀系统。

应当注意,相与态的概念是不同的。例如,油和水组成的系统有两个相,是多相系统,但只有一个态。那么,如何确定一个系统中有几个相存在呢?

对气体而言,通常任何气体之间均能无限混合,即气体间是分子程度的混合,故通常条件下无论系统中含有多少种气体,都只有一个气相。对液体而言,按其互溶程度,若完全互溶则只有一个相,反之则为多相。同样,不相溶的油和水在一起也是两相系统,将其剧烈震荡后油和水形成的乳浊液,也仍是两相。对固体而言,如果系统中所含的不同固体间达到了分子程度的均匀混合,就形成了固熔体(如锌-铝合金等)。一种固熔体就是一个相;反之,如果系统中不同固体之间未达到分子级的混合,则不论这些固体研磨得多么细,分散得多么均匀,仍是系统中含有多少种固体物质,就有多少个固相。作为相的存在与物质的量的多少无关,也可以不连续存在。例如,冰不论是 1 kg 还是 0.5 kg,不论是大块还是小块,都是一个相。

### 4. 理想气体

理想气体是指分子之间没有相互作用、分子本身体积为零的气体。这种气体实际上并不存在,只是人们研究气体状态变化时提出的一种物理模型。但是,在低压及高温下,由于气体分子间距较大,分子间相互作用力很小,而与气体的体积相比,气体分子本身所占据的体积可以忽略不计,因此,这种状态下的气体很接近理想气体,可以按照理想气体处理。

理想气体状态方程为

$$pV = nRT$$

上述方程中描述了理想气体的压力( $p$ )、体积( $V$ )、热力学温度( $T$ )和物质的量( $n$ )的关系。在国际单位制中  $p, V, T$  的单位分别为 Pa,  $\text{m}^3$ , K(开尔文)。 $R$  为理想气体常数,数值等于  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。热力学温度  $T = 273 + t$ , 其中  $t$  为摄氏温度( $^{\circ}\text{C}$ )。

科学实验和生产实际中,常遇到几种气体组成的混合物。在总结低压下气体混合物压力实验的基础上,得出如下结论:

气体混合物的总压力等于各种气体单独存在且具有混合气体温度和体积时的压力的和,这就是道尔顿(Dalton)分压定律,可表示为

$$p_{\text{总}} = \sum_{\text{B}} p_{\text{B}}$$

设温度  $T$  时,将物质的量为  $n_{\text{A}}$  的气体 A,放在体积为  $V$  的容器中,压力为  $p_{\text{A}}$ ;将物质的量为  $n_{\text{B}}$  的气体 B,放在体积为  $V$  的容器中,压力为  $p_{\text{B}}$ 。若将这两份理想气体共储于该容器中( $T, V$  不变),只要 A 和 B 之间不起化学反应,它们各自的压力与它们单独存在时一样,那么,

混合气体的总压  $p_{\text{总}}$  等于  $p_A$  与  $p_B$  之和, 即

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B$$

在此状况下,  $p_A$  就是 A 气体的分压,  $p_B$  就是 B 气体的分压。A, B 都各自遵循理想气体状态方程

$$p_A = \frac{n_A RT}{V}, \quad p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$p_A + p_B = \frac{(n_A + n_B) RT}{V} = \frac{n_{\text{总}} RT}{V} = p_{\text{总}}$$

可得

$$\frac{p_B}{p_A} = \frac{n_B}{n_A}$$

及

$$\frac{p_A}{p_{\text{总}}} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}} \quad \text{或} \quad p_A = p_{\text{总}} \frac{n_A}{n_{\text{总}}}$$

## 二、能量转换与热力学第一定律

### 1. 热力学能

系统内部各种形式能量的总和称为内能 (Internal Energy) 或热力学能, 它包括组成系统的各种质点 (如分子、原子、电子、原子核等) 的动能 (如分子的平动、转动、振动能等) 以及质点间相互作用的势能 (如分子的吸引能、排斥能、化学键能等)。但不包括系统整体运动的动能和系统整体处于外场中具有的势能。内能用符号  $U$  表示, 单位为焦 (J) 或千焦 (kJ)。

热力学能的绝对值是无法测量的。对热力学来说, 重要的不是热力学能的绝对值, 而是热力学能的变化值。系统与环境之间能量的传递可以导致热力学能的变化, 具体的传递方式只有两种, 即传热和做功。

### 2. 热与功

由于系统与环境之间存在温度差而引起的能量传递叫作“热” (Heat)。除了热以外, 在系统与环境之间其他形式的能量传递统称为“功” (Work)。那么, 热和功是不是状态函数呢?

(1) 功。功的形式很多, 譬如机械功, 是指施于物体上的作用力和该物体在作用力方向上的位移的乘积:  $W_{\text{机}} = F \Delta l$ 。电功是指电量和电势差的乘积:  $W_{\text{电}} = QV = ItV$ 。在热力学里有一种功叫作体积功, 它是系统体积发生变化抵抗外部压力时所做的功。当系统膨胀时, 体积功的计算为

$$W_{\text{体}} = -F \Delta l$$

式中,  $F$  为系统对外界的作用力, 等于外界压力 ( $p_{\text{外}}$ ) 与受力面积 ( $A$ ) 的乘积, 即  $F = p_{\text{外}} A$ 。

因此

$$W_{\text{体}} = -p_{\text{外}} \Delta l A = -p_{\text{外}} \Delta V \quad (1-1)$$

有关体积功的规定为, 系统对环境做功时取负值, 环境对系统做功时取正值。功的国际标准单位是焦 (J)。

【例 1-1a】一定量气体的体积为 10 L, 压力为 100 kPa, 此气体按以下两种方式膨胀:

(1) 恒温下, 在外压恒定为 50 kPa 下, 一次膨胀到 50 kPa;

(2) 恒温下, 第一次在外压恒定为 75 kPa 下, 膨胀到 75 kPa; 第二次在外压恒定为 50 kPa 下, 膨胀到 50 kPa。问以下两种情况下各做多少体积功?

解:(1)  $p_{\text{外}} = p_2 = 50 \text{ kPa} = 50 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_1 = 10 \text{ L}$ 。

由理想气体状态方程得  $p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$

已知  $T_1 = T_2$

有  $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$V_2 = p_1 V_1 / p_2$$

因此  $V_2 = 100 \times 10 / 50 = 20 \text{ L}$

$$W_{\text{体}} = -p_{\text{外}} \Delta V = -p_{\text{外}} (V_2 - V_1) = -50 \times (20 - 10) = -500 \text{ J}$$

(2) 第一次膨胀时  $p_2 = 75 \text{ kPa}$

$$V_2 = p_1 V_1 / p_2 = 100 \times 10 / 75 = 13.33 \text{ L}$$

$$W_{\text{体1}} = -75 \times (13.33 - 10) = -249.75 \text{ J}$$

第二次膨胀时  $p_3 = 50 \text{ kPa}$

$$V_3 = p_1 V_1 / p_3 = 100 \times 10 / 50 = 20 \text{ L}$$

$$W_{\text{体2}} = -50 \times (20 - 13.33) = -333.5 \text{ J}$$

两次膨胀做功之和( $W_{\text{体}}$ )为

$$W_{\text{体}} = W_{\text{体1}} + W_{\text{体2}} = -249.75 + (-333.5) = -583.25 \text{ J}$$

由例 1-1a 看到,系统二次膨胀所做的体积功大于一次膨胀所做的体积功。事实上,体积膨胀做功的大小与膨胀次数相关,次数越多,做功越大。若是无穷多次膨胀,将做最大功。这种能做最大功的过程是一个无限缓慢进行的过程,过程的每一时刻都无限接近于平衡状态。热力学上把这种过程叫作可逆过程,此种过程逆向进行时,系统与环境都能够回复到原态而不留下任何痕迹,即膨胀过程和压缩过程做功量数值相等。

从例 1-1a 中还可以看出,系统对外界做的体积功和系统膨胀的途径有关,因此,体积功不是一个状态函数,其他的非体积功,如电功、机械功等,也不是状态函数。我们不能说一个系统有多少功,也不能说一个系统从一个状态变化到另一个状态一定会对环境做多少功,或环境一定会对系统做多少功,因为途径不同,做功量可能不同。

(2) 热。系统和环境之间因为温差而进行的能量传递形式叫作热,单位为焦(J)。温度通常用热力学温度(即绝对温度) $T$ 来度量,单位为开(K)。开是纯水的三相点(即汽、水、冰之间达到平衡)热力学温度的  $1/273$ 。温度  $t$  也可用摄氏温度( $^{\circ}\text{C}$ )来量度。热力学温度和摄氏温度的关系是

$$t = T - T_0$$

式中,  $T_0$  定义为  $273 \text{ K}$ 。

热总是与系统所进行的具体过程相联系,因此,热不是状态函数。在热力学中,热的符号用  $Q$  表示,并规定:系统吸热为正值,放热为负值。

传热和做功都可以导致系统热力学能的变化,那么,三者之间有什么定量关系呢?

### 3. 热力学第一定律

自工业革命以后,大量利用蒸气机提供工业动力,将热能变换成机械能、电能等。在这些能量的变换过程中,能量是否会减少,或者是否会增加呢?大量事实告诉我们:在孤立系统中,各种形式的能量可以相互转化,但系统内部的总能量是恒定的,这就是热力学第一定律(The First Law of Thermodynamics)。热力学第一定律可以表示为

$$\text{孤立系统} \quad \Delta U_{\text{孤}} = U_{\text{终}} - U_{\text{始}} = 0 \quad (1-2)$$

热力学能是状态函数,如果用  $U_1$  代表系统在始态时的热力学能,  $U_2$  代表系统在终态时的热力学能,则系统由始态变到终态,其热力学能的变化可表示为

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

对于封闭系统,系统和外界有能量交换。我们知道,能量交换有两种形式:一种是热,另一种是功。封闭系统热力学能的变化可表示如下:

$$\Delta U = Q + W = Q + (W_{\text{体}} + W') \quad (1-3)$$

式中,  $W_{\text{体}}$  为体积功;  $W'$  为非体积功。由式(1-3)可见,系统热力学能的增加,可由得到热量和环境对系统做功而达到。

【例 1-1b】 计算例 1-1a 的理想气体按第一种方式膨胀达到终态时,系统与环境之间的传热量是多少焦?

解:由于理想气体的热力学能仅与温度有关,因此,理想气体等温膨胀时热力学能不发生变化,即  $\Delta U = 0$ 。故

$$W_{\text{体}} = -50 \times (20 - 10) = -500 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 0$$

$$Q = 500 \text{ J}$$

即系统对环境做功 500 J,环境向系统传热 500 J,系统热力学能不变。

## 第二节 化学反应热效应的计算

把热力学第一定律应用于化学反应,讨论和计算化学反应热量问题的学科称为热化学。将热力学第一定律用于描述化学反应的能量变化,可得到化学反应热效应的计算方法。

### 一、反应热

当生成物和反应物的温度相同时,化学反应过程中吸收或放出的热量称为化学反应的热效应,简称反应热。化学反应常在恒容或恒压条件下进行,因此,化学反应热效应常分为恒容反应热和恒压反应热。

#### 1. 恒容反应热与热力学能的变化

恒容反应是系统在容积恒定的容器中进行化学反应,且不做非体积功的过程,此时系统与环境之间交换的热量就是恒容反应热,用  $Q_v$  表示,式中下角标“V”表示恒容过程。

在恒容过程中,因为  $\Delta V = 0$ ,系统的体积功  $W_{\text{体}} = 0$ ,若不做非体积功,即  $W = 0$ 。根据热力学第一定律,有

$$\Delta U = Q_v \quad (1-4)$$

式(1-4)表明,系统的恒容反应热在量值上等于系统热力学能的变化值。前面提到,系统和环境间的热量交换不是状态函数,但在某些特定条件下,某一特定过程的热量却可以是一个定值,该定值只取决于系统的始态和终态。

热力学能的绝对值是无法测得的,而热力学能的变化值  $\Delta U$  可以通过测量恒容反应热而得到。恒容反应热是通过弹式热量计测量的,如图 1-2 所示。量热计中,有一个用高强度钢制成的密封钢弹,钢弹放入装有一定质量水的绝热容器中。测量反应热时,将已称重的反应物装入钢弹 A 中,放置在绝热的水浴中,精确测定系统的起始温度后,用电火花引发

反应。开动搅拌器 B,用电热丝 C 点火使化学反应开始进行。如果所测是一个放热反应,则放出的热量使系统(包括钢弹及内部物质、水和钢质容器等)的温度升高,可用温度计 D 测出系统的终态温度。反应放出的热量  $Q_v$  可由反应物的质量、水的质量、温度的改变值、水的比热和热量计的热容量等计算出来。

## 2. 恒压反应热与焓变

在恒温条件下,若系统发生的化学反应是在恒压条件下进行,且为不做非体积功的过程,则该过程中与环境之间交换的热量就是恒压反应热,用  $Q_p$  表示(下角标“p”表示恒压过程)。

根据热力学第一定律,当恒压、只做体积功时,有

$$\Delta U = Q_p + W_{\text{体}} = Q_p - p\Delta V$$

移项得

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + (p_2V_2 - p_1V_1) = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

热力学中将  $(U + pV)$  定义为焓(Enthalpy),用  $H$  表示,单位为焦(J)或千焦(kJ),即

$$H \equiv U + pV \quad (1-5)$$

由于热力学能的绝对值无法确定,所以新组合的状态函数  $H$  的绝对值也无法确定。但通过下式可求得系统状态变化过程中  $H$  的变化值( $\Delta H$ ),即

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-6)$$

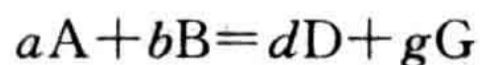
由式(1-6)可知,在恒温恒压过程中,系统吸收的热量全部用来改变系统的焓,即恒温恒压过程中,化学反应热在数值上等于焓的变化值。由于通常情况下反应在恒压条件下进行,所以常用焓的变化值来表示反应的热效应。当  $\Delta H < 0$  时,表明反应是放热的;当  $\Delta H > 0$  时,表明反应是吸热的。

## 二、热化学方程式

表示化学反应及其热效应的化学反应方程式,称为热化学方程式。化学反应的热效应与其他过程的热效应一样,与反应消耗的物质多少有关,也与反应进行的条件相关。

### 1. 反应进度

对于任一化学反应,化学反应计量式为



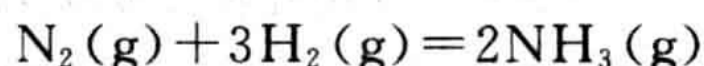
表示发生反应时,有  $a$  mol A 与  $b$  mol B 的始态物质被消耗,就生成  $d$  mol D 和  $g$  mol G 的终态物质。体系中化学反应进行得多少,可用化学反应的进度  $\xi$  来表示。

反应进度  $\xi$  可用下式进行计算:

$$\xi = \frac{n_i(\xi) - n_i(0)}{\nu_i} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \quad (1-7)$$

式中,  $n_i(\xi)$  表示反应进度为  $\xi$  时,物质  $i$  的物质的量;  $n_i(0)$  表示反应开始时物质  $i$  的物质的量;  $\nu_i$  为反应方程式中  $i$  物质的化学计量数(反应物为负值,生成物为正值)。显然,  $\xi$  的量纲为 mol。

例如:反应



开始时  $n_i/\text{mol}$

3.0      10.0      0

$t$  时  $n_i/\text{mol}$

2.0      7.0      2.0

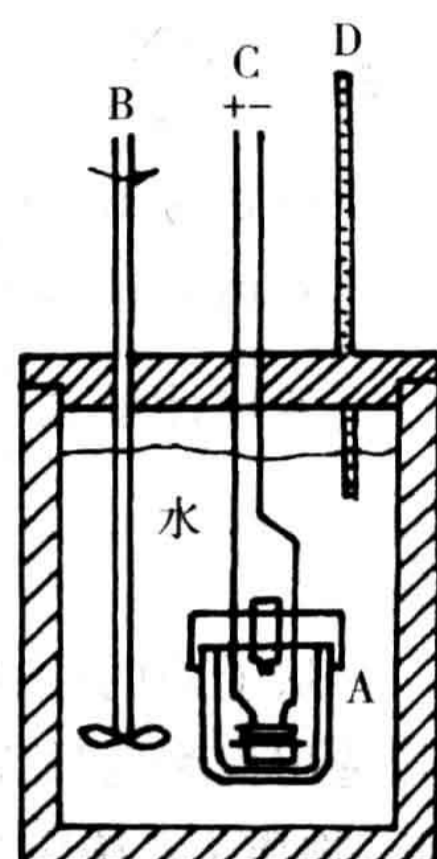


图 1-2 弹式热量计

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{N}_2)}{\nu(\text{N}_2)} = \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{\Delta n(\text{NH}_3)}{\nu(\text{NH}_3)} = \frac{2.0 - 3.0}{-1} = \frac{7.0 - 10.0}{-3} = \frac{2.0 - 0}{2} = 1.0 \text{ mol}$$

当  $\xi$  为 1.0 mol 时,表明按该化学反应计量式进行了 1.0 mol 的反应,即表示 1.0 mol  $\text{N}_2$  和 3.0 mol  $\text{H}_2$  反应生成了 2.0 mol 的  $\text{NH}_3$ 。

若按计量式  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$  反应,则  $t_1$  时刻  $\Delta n(\text{N}_2) = 2 - 3 = -1 \text{ mol}$ ,此时

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{N}_2)}{\nu(\text{N}_2)} = \frac{-1}{-1/2} = 2 \text{ mol}$$

从上面的计算可以看出,同一化学反应中所有物质的  $\xi$  的数值都相同,因此,反应进度  $\xi$  与选用何种物质无关。但应注意,同一化学反应如果化学计量式写法不同, $\nu_i$  数值就不同。因此,物质  $i$  在确定的  $\Delta n_i$  情况下,化学计量式写法不同,必然导致  $\xi$  数值不同。在后面的各热力学函数变的计算中,都是以反应进度为 1 mol ( $\xi = 1.0 \text{ mol}$ ) 为计量基础的。

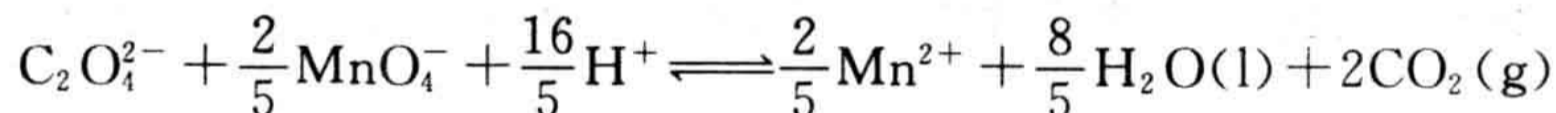
由于化学反应的反应热大小与反应进度  $\xi$  有关,将反应进度  $\xi = 1 \text{ mol}$  时的热效应定义为反应的摩尔焓变  $\Delta_r H_m$ ,即

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta H}{\xi} \quad (1-8)$$

式中, $\Delta_r H_m$  的单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**【例 1-2】** 在一定条件下,当  $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的酸性草酸溶液 25 mL 与  $c(\text{MnO}_4^-) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的高锰酸钾溶液 20 mL 完全反应时,由量热实验得知,该反应放热 1.2 kJ,试计算该反应的摩尔焓变  $\Delta_r H_m$  是多少?

解:该反应的化学反应方程式如下:



因为  $\Delta n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -25 \times 0.001 \times 0.16 = -0.004 \text{ mol}$

所以  $\xi = \Delta n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) / \nu(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0.004 / (-1) = 0.004 \text{ mol}$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H / \xi = -1.2 / 0.004 = -300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 2. 标准状态

一些热力学函数(如  $H, U$  等)的绝对值无法测得,只能测得它们的变化值(如  $\Delta H, \Delta U$  等)。如前所述,化学反应的热效应与反应物、产物的状态有关,因此,需要规定一个标准状态作为相互比较的标准,这就是热力学标准状态,简称标准态。标准态的规定如下:

(1) 纯理想气体的标准态是该气体处于标准压力  $p^\ominus$  下的状态,混合理想气体中任一组分的标准态是指该气体组分的分压为  $p^\ominus$  的状态, $p^\ominus$  选定为 100 kPa。

(2) 对于溶液,其标准态是在指处于标准压力  $p^\ominus$  下,溶质的质量摩尔浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时的状态<sup>①</sup>。

<sup>①</sup> 质量摩尔浓度,是指每千克溶剂中所含溶质的物质的量,单位为  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。溶液标准态是在压力为  $p = p^\ominus$ ,浓度为  $m = m^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,并表现出无限稀释溶液特性时的(假想)状态。由于在化学上使用最方便的溶液计量是体积,各种教科书涉及浓度时常以  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  或  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  作为单位。当浓度比较小时,溶液密度近似为  $1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,溶液的质量摩尔浓度近似等于物质的量浓度即  $m^\ominus = c^\ominus$ ,本书也按此方法处理。



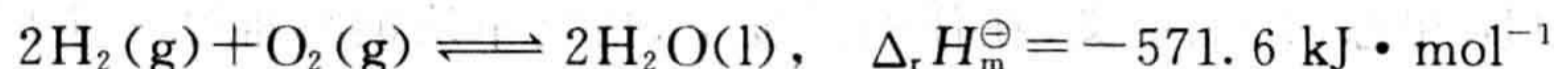
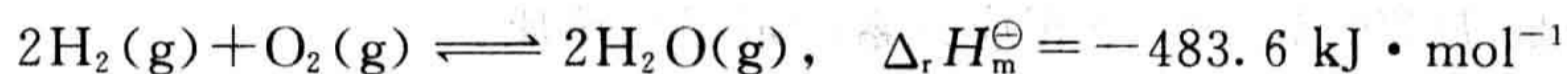
(3)对液体和固体,其标准态则是指处于标准压力  $p^\ominus$  下的纯物质。

应当注意的是,在规定标准态时没有规定温度条件。处于标准态下的某种物质,如果改变温度,只要压力和浓度条件满足标准态的条件,它就变成另一温度下的标准态物质。最常用的热力学函数值是 298 K 时的数值,若非 298 K 需要特别说明。

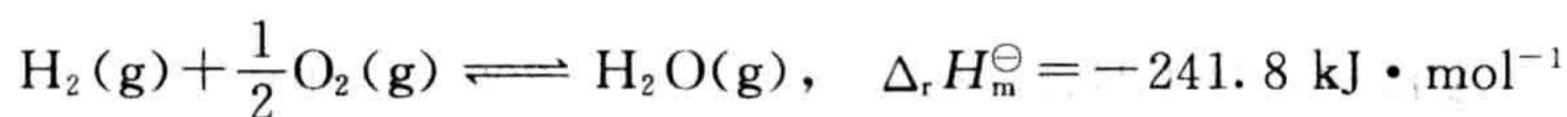
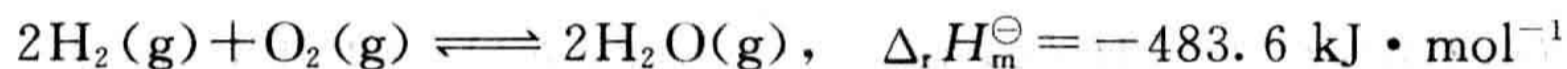
### 3. 反应的标准摩尔焓变与热化学方程式

在标准条件下,反应或过程的摩尔焓变叫作反应的标准摩尔焓变,以符号  $\Delta_r H_m^\ominus$  表示,下标 r 表示“反应”。表示化学反应和反应的标准摩尔焓变关系的化学反应方程式,称为热化学方程式。正确书写热化学方程式时,应该注意以下几点:

(1)必须注明化学反应计量式中各物质的聚集状态。因为物质的聚集状态不同,反应的标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  也不同。例如:



(2)正确写出热化学计量式,即配平的化学反应方程式。因为  $\Delta_r H_m^\ominus$  是反应进度  $\xi$  为 1 mol 时的焓变,而反应进度与化学计量方程式相关联。同一反应,以不同的计量式表示时,其标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  不同。例如:



### 4. 盖斯定律

1840 年俄罗斯科学家盖斯(H. Hess)总结出一条重要定律:“对于一个给定的总反应,不管反应是一步直接完成还是分步完成的,其反应的热效应总是相同的。”这一规律称为盖斯定律(Hess's Law)。其实质是指出了反应只取决于始、终状态,而与经历的具体途径无关。

盖斯定律的发现是在热力学第一定律发现之前,它给热力学第一定律的建立打下了实验基础,盖斯的功绩是不可埋没的。盖斯定律的重要意义在于,它能使热化学方程式像普通代数式那样进行计算,从而可根据已经准确测定的反应热,间接计算未知化学反应的热效应,解决了那些根本不能测量的反应的热效应的问题。

下面将以恒压过程的反应为例,来说明盖斯定律的应用。例如,根据盖斯定律,可以用下列方法间接求算出生成 CO 的反应热。炭完全燃烧生成  $\text{CO}_2$  有两个途径,如图 1-3 中的(1)和(2)+(3)所示。

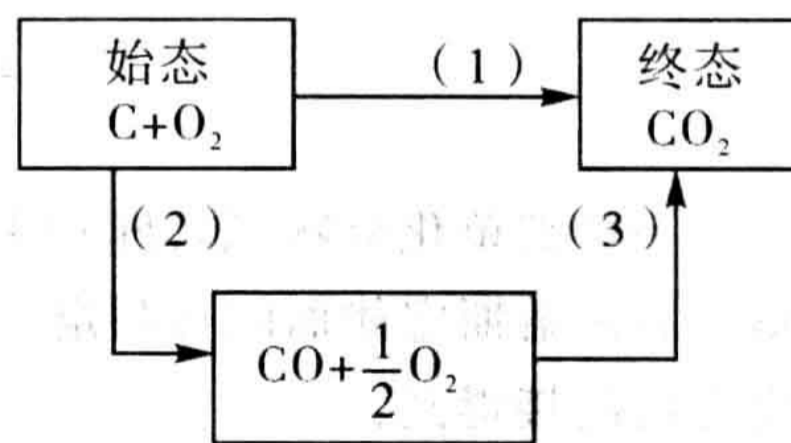
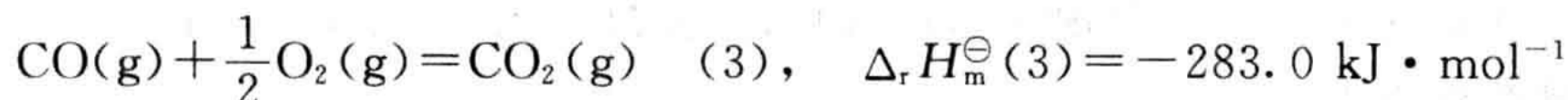


图 1-3  $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$  反应热的计算

(1)和(3)的反应热很容易测定,在 100 kPa 和 298 K 条件下,其反应热值为



根据盖斯定律:

$$\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_r H_m^\ominus(2) + \Delta_r H_m^\ominus(3)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(2) = \Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(3) = -393.5 - (-283.0) = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$