

绪 论

1. 工科化学简介

“化学是研究物质的组成、结构和性质及其变化规律的科学。通过对物质结构理论基础、化学热力学、化学反应的基本规律及与工程实际密切有关的重要元素和化合物、新技术、新材料等基本知识的学习以及化学实验,使学生了解近代化学的基本理论,掌握必要的化学基本知识和一定的实验基本技能,为以后的学习和工作提供必要的化学基础,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的实际问题有初步分析的能力。”这是原国家教委工科化学教学课程指导委员会针对工科化学课程的性质、目的和任务提出的。这种提法是符合实际的。我们从以下几个方面来谈一下。

(1) 化学本身是一门有其自身特点的基础学科,它广泛地联系着各个方面,一些基本知识和理论无不与生产、生活和工程技术联系在一起。在这里不打算全面叙述,只从一些侧面来说明。比如环境保护问题主要是一些有毒有害化学物质在水和大气中的危害,而且是国际、国内都非常关注的问题。国家的“三同时”方针对于一个工科学生就非常重要,它要求我们的工程技术人员对任何一项工程要做到“同时设计,同时施工,同时进行环境处理”。缺少环保措施,再好的设计也不被认可。你设计的产品不仅性能好,再加上没有污染就会被认为是最好的产品。一台无污染、性能好的内燃机车,也许就是全世界最好的机车。再如,稀溶液的依数性,凝固

点下降与冬季建筑施工、机车冬季冷却水防冻、冷藏运输种子等都有联系。有些内容作为一个大学生，包括文科和理科学生来说是必须具备的生活常识和对自然现象的认识的基础知识，这些知识应该是大学生知识素质的一部分。

(2) 21 世纪社会最为关注的环境、能源、信息、材料和生命等问题都与化学有密切的关系。随着科技的发展、人类的进步，人的文化素质和修养都要相应提高；要接受新技术、高科技的挑战，人们的文化知识也应不断提高。作为一个大学生，一个即将从事工程技术工作的人才，就更需要具备这些基本知识。

环境问题与化学关系密切。合理利用资源，走可持续发展的道路是一切工程技术生产必须坚持的原则。能源工程与新材料无不与化学知识联系在一起。随着社会的进步，物质生活的丰富，人体健康与微量元素的关系也紧密相连，人缺铁(Fe)要贫血，人缺钙(Ca)要造成骨质疏松，人缺锌(Zn)要影响发育，缺碘(I₂)要造成甲状腺疾病，人缺铬(Cr)要得糖尿病等等。合理地补充微量元素，也成为现代生活的时尚。另外许多有害的化学成分是致癌的重要原因。如果缺乏一定的化学基本知识，从另一个角度来看将会影响人们的生活质量。

信息工程中信息采集、处理和执行都需要各种功能材料，需要进行分子设计来满足技术上的需要。计算机原件的微型化，要求分子水平的电子器件已提到议事日程上来了。如分子开关 N-邻羟基苄基苯胺的研制就倍受关注。总之，介绍一些高科技知识主要是丰富学生的知识，尽管没有起到眼前之罕见影响的效果，但开扩了学生的眼界，丰富了学生的知识，增强了学生的创新思维，从总体上看是非常必要的。

(3) 化学学科是一门实验性很强的学科，实践—认识—再实践的辩证唯物主义的世界观处处可以说明。在恩格斯的自然辩证法中许多例证都是关于化学方面的知识，通过化学基本知识的学习不仅拓宽知识面，对于提高学生辩证唯物主义世界观是非常有

益的，有利于学生的全面成长。

因此，做为一个大学生，都应该学习化学的基础知识，它不仅与工程技术有关，更重要的是丰富一个大学生的知识面，开扩其眼界，为大学生今后走向社会，为社会服务，富于创新精神打下良好的基础。

工科化学课程结合相关学科系统地讲授化学基本原理和知识，密切联系工业和现代科技发展的实际，体现化学与工程技术之间的桥梁作用。通过对热化学、化学反应基本原理、电化学与金属腐蚀、物质结构基础、工程材料、化学与生命、现代分析测试技术等基本知识的学习以及化学实验，使学生了解近代化学的基本理论，具备必要的基本知识和一定的实验基本技能，能在工程技术中以化学的观点观察物质变化和现象，培养学生正确的学习方法和研究方法，并进一步培养学生的辩证思维及创新思维。

2. 工科化学的几个基本概念

(1) 系统与环境

将某一物体的一部分从其它部分划分出来，作为我们研究的对象，这一部分物体，我们称为“系统”。系统以外的部分叫作“环境”。系统和环境之间有一个边界，这边界可以是实在的物理界面，也可以是虚构的界面。究竟选择哪一部分物体作为系统并没有一定的规则，而完全是根据客观情况的需要，为了处理问题的方便而定。

如果在系统和环境之间，既有物质交换，又有能量交换，这系统称为敞开系统；例如有一个敞口的广口瓶，内盛有一定量的水，则这个盛有水的广口瓶就可以看做是敞开系统，因为这时在瓶内外除有热量交换外，还不断产生水的蒸发和气体的溶解。如果在系统和环境之间没有物质交换，只有能量交换，则称这系统为封闭系统。例如，在上述所提到的广口瓶上再加上一个塞子，这样就成为

封闭系统，因为水的蒸发作用和气体的溶解作用都在系统内部进行，而在系统和环境之间仅有热量交换。如果在系统和环境之间既没有物质交换，也没有能量交换，则这系统称为孤立系统；将上述用广口瓶改为杜瓦瓶，就成为孤立系统。

(2) 状态和状态函数

某一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。规定系统状态的性质的物理量称为状态函数。状态函数都是些宏观的物理量，如质量、温度、压力、体积、浓度、密度、粘度、折光率等等。这些性质中只要有任意一个发生了变化，我们就说系统的热力学状态发生了变化。这些性质可以分为容量性质和强度性质两类。容量性质的数值与系统中物质的数量成正比，这种性质在系统中有加和性，即整个系统的容量性质的数值是系统中各部分该性质数值和总和，如系统的体积、质量、物质的量等等都是容量性质。强度性质的数值与系统中物质的数量无关，这种性质在系统中没有加和性，而整个系统的强度性质的数值与各个部分的强度性质的数值相同，如系统中气体的压力、温度、粘度、密度等等都是强度性质。有时往往两个容量性质之比就成为系统的强度性质，如密度是质量与体积之比。

应当着重指出，系统的热力学状态性质只说明系统当时所处的状态，而不说明系统以前的状态。例如在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 50°C 的水，只说明这时系统（即水）处于 50°C ，但不知道究竟这 50°C 的水是由 100°C 冷却而来，还是由 0°C 加热而来。由于状态函数的这一特点，因此当系统由某一状态变化到另一状态时，系统中状态函数的变更就只取决于系统的起始状态（以下简称始态）和最终状态（以下简称终态），而与系统变化的途径无关。

(3) 过程和途径

系统状态所发生的一切变化，我们称为“过程”。如果系统的状态是在温度恒定的条件下发生了变化，则此变化称为“恒温过程”；在压力恒定的条件下，系统状态发生了变化，则此变化称为“恒压

过程”,以此类推。

在系统状态变化时,由一始态到另一终态,可以经由不同的方式。这种由同一始态到同一终态的不同方式就称为不同的“途径”。在这种变化中,系统状态函数的变化数值,不因变化途径的不同而异。也就是说状态函数的变化值与变化的途径无关,只由系统的始态和终态决定。系统的各种性质是相互制约的,若确定了其中的某一些,其它的往往就可以随之而定。例如,对于某一气体,若确定了压力、体积、温度、物质的量这四种性质中的任意三种性质的数值,通过气体状态方程式就可以确定第四种性质的数值。通常在温度不太低、压力不太高的情况下,气体的状态可用理想气体状态方程式来描述,其表达式为:

$$pV=nRT$$

式中, R 叫作摩尔气体常数。若已知 1 mol 气体在 273.15 K 和 $1.01325\times 10^5\text{ Pa}$ 时所占的体积为 $22.414\times 10^{-3}\text{ m}^3$,代入上式中

$$1.01325\times 10^5\text{ Pa}\times 22.414\times 10^{-3}\text{ m}^3=1\text{ mol}\times R\times 273.15\text{ K}$$

$$R=\frac{1.01325\times 10^5\text{ Pa}\times 22.414\times 10^{-3}\text{ m}^3}{1\text{ mol}\times 273.15\text{ K}}$$

$$=8.314\text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

若将压力为 1 大气压(atm) ,体积为 22.414 dm^3 代入式中

$$R=\frac{1\text{ atm}\times 22.414\text{ dm}^3}{1\text{ mol}\times 273.15\text{ K}}$$

$$=0.08206\text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

(4) 聚集状态和相

聚集状态是物质的一种存在形式,它们决定于分子、原子的相互作用。如果以地球作为系统来说,固、液、气三态是物质的基本聚集状态,以‘s’表示固态,‘l’表示液态,‘g’表示气态。

系统中任何分布均匀、物理性质和化学性质均相同的部分称为相。相与相之间存在明显的界面。在界面上,从宏观的角度来看,

性质的改变是飞跃式的。例如，将铜片和锌片同时插入盛稀硫酸的烧杯中组成伏打电池，如果不计气体，则原电池为三相；两个电极是两个固相，稀硫酸溶液是一个液相。如果包括气体，则原电池为四相。

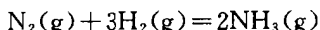
通常任何气体均能无限混和，所以系统内不论有多少种气体都只有一相气相（在很高的压力下，例如几千个大气压下，气体也可以发生分层现象，但这种特殊情况一般不在我们讨论之列）。例如，水蒸气由 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 组成而空气由 O_2 、 N_2 、 CO_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 等组成，它们都均只有一个相。液体则视其互溶程度通常可以是一相、两相或三相共存。例如，酒精由 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 H_2O 组成，它们完全互溶，混和均匀，只有一相，称为单相系统而在试管中加入苯和水，虽然都为液态，但互不相溶，两液体间有明显界面，系统即有二个相，称为多相系统。对于固体，一般是有一种固体便有一个相，但固态溶液是一个相，因为在固态溶液中粒子的分散程度和在液态溶液中是相似的。

(5) 化学方程式的一般形式与反应进度

任何一个化学反应，都可以用下列一般形式的方程式表示

$$0 = \sum_B \nu_B \cdot B$$

式中， B 表示一组物质的化学式。 ν_B 是物质 B 的化学计量数，对于反应物 ν_B 取负数，对于产物 ν_B 取正数， ν_B 是无限纲的纯数，可以是整数，也可以是简单分数，它们表示反应过程中各物质转化的比例关系。化学计量数并不是反应过程中各相应物质所转化的物质的量，例如，合成氨的反应可表示为



按一般反应式 $0 = \sum_B \nu_B \cdot B$ 来写，即表示为

$$0 = 2\text{NH}_3(\text{g}) - \text{N}_2(\text{g}) - 3\text{H}_2(\text{g})$$

当化学反应方程式用一般形式来表示时，其反应速率应表示为

$$v = \sum_B \nu_B^{-1} \cdot \frac{dc(B)}{dt}$$

其反应的标准摩尔焓变、标准摩尔熵变、标准摩尔吉布斯函数变等计算公式均应作相应的改变

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \cdot \Delta_f H_m^\ominus(B)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B \cdot S_m^\ominus(B)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \cdot \Delta_f G_m^\ominus(B)$$

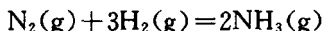
此时，化学反应中物质的量的变化是用反应进度的变化来量度的。

反应进度用符号 ξ 表示，对于反应 $0 = \sum_B \nu_B \cdot B$ 来说，作如下定义

$$d\xi = \nu_B^{-1} dn_B$$

或 $\Delta\xi = \nu_B^{-1} \Delta n_B$

式中， Δn_B 为物质 B 的物质的量的变化， $\Delta\xi$ 为反应进度的变化。反应进度不依赖于反应的具体物质，它是对化学反应的整体描述，由于化学计量数是纯数，因此反应进度 ξ 的单位与物质的量的单位相同，是 mol(摩尔)。若 $\Delta\xi = 0$ ，表示反应没有进行；若 $\Delta\xi = 1 \text{ mol}$ ，表示各物质的物质的量的变化在数值上正好等于各自的化学计量数。由此可见，对于同一个化学反应，当用不同化学计量数的方程式表示时，反应进度的变化 $\Delta\xi = 1 \text{ mol}$ 所表示的各物质的物质的量的变化也就不同，所以在谈到 $\Delta\xi$ 的具体数值时必须特别指明它所对应的反应方程式。例如，对于下列反应



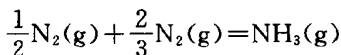
始态 2 mol 6 mol 0 mol

终态 1 mol 3 mol 2 mol

Δn_B -1 mol -3 mol 2 mol

ν_B -1 -3 2

$\Delta\xi$ 1 mol 1 mol 1 mol



$$\begin{array}{rrr}
 2 \text{ mol} & 6 \text{ mol} & 0 \text{ mol} \\
 1 \text{ mol} & 3 \text{ mol} & 2 \text{ mol} \\
 \Delta n_B & -1 \text{ mol} & -3 \text{ mol} & 2 \text{ mol} \\
 \nu_B & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & 1 \\
 \Delta \xi & 2 \text{ mol} & 2 \text{ mol} & 2 \text{ mol}
 \end{array}$$

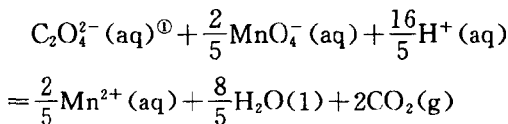
在恒温恒压下, 化学反应的热效应(焓变)依赖于物质的量的变化, 也就依赖于反应进度 ξ 的变化, 所以一般化学反应热效应(焓变)可用化学的摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 来表示, 其定义为

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\Delta \xi}$$

式中, $\Delta_r H$ 是所测量的焓变。因为, 摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 的单位符号为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 其中的“ mol ”是反应进度变化的单位, 而不是某物质的物质的量的单位, 所以在任何情况下, 都不能将 $\Delta_r H_m$ 的单位中的这个“ mol^{-1} ”省略掉。

【例 1】在一定条件下, 当 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的草酸溶液 25 cm^3 与 $c(\text{MnO}_4^-) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的高锰酸钾溶液 20 cm^3 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 $\Delta_r H_m$ 。

解 写出该反应的化学反应方程式如下



因为

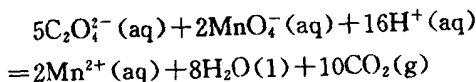
$$\begin{aligned}
 \Delta n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) &= -25 \text{ cm}^3 \times 0.001 \text{ dm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \times 0.16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\
 &= -0.004 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

① aq(aquatic)表示水溶液中的。

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

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

如果将该反应的化学反应方程式改写为



此时,反应进度变化 $\Delta\xi$ 的数值发生变化,因而 $\Delta_r H_m$ 的值也要发生变化,即

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{\nu(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{-0.004 \text{ mol}}{-5} = 0.0008 \text{ mol}$$

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\Delta\xi} = \frac{-1.2 \text{ kJ}}{0.0008 \text{ mol}} = -1500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

第一章 化学反应热效应与能源利用

内容提要 任何化学变化中系统的能量都会改变，化学反应发生时可以吸热或放热，这是最常见的能量改变。本章主要讨论有关化学变化过程中的热效应的计算和测量，并适当介绍能源的利用问题。

学习要求

1. 了解化学反应中的能量形式,理解热力学第一定律的意义。
2. 理解化学反应中焓变的意义,了解恒压热效应 (Q_p)与恒容热效应(Q_v)之间的关系。
3. 掌握测定化学反应热效应的实验原理和方法。
4. 掌握化学反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的计算。
5. 了解能源的主要类别及其利用。

1.1 化学反应热效应

1.1.1 热力学第一定律

1. 能的意义

能的形式是多种多样的：一个飞行的炮弹有动能 带电荷的物体有电能；山上向山下流的水有势能；液体的薄膜会自动地缩小，因为有表面能；氢氧二气体能化合，因为有化学能；此外还有其它

种种的能。对于我们研究的系统,其内部各种能量的总和称为“内能”,用符号 U 表示。

内能 U 包括了系统中一切形式的能量,如分子的移动能、振动能、转动能、电子运动的能及原子核内的能等等,它不包括整个系统的动能以及系统在外力场中的势能。由于物质结构的复杂性和内部微观粒子相互作用的多样性,内能的绝对值是无法测量的,但可用实验测量内能的变化值。如果用 U_A 代表系统在状态 A 时的内能, U_B 代表系统在状态 B 时的内能,则系统由 A 变到 B 时,其内能变化就可以表示为

$$\Delta U = U_B - U_A \quad (1.1)$$

U 为一状态函数,所以 ΔU 就只取决于系统的始态和终态,而与变化的途径无关。由焦耳所作低压气体的自由膨胀实验得出:等温时,理想气体的内能不因气体的体积而变,也不随压力而变。因此,理想气体的内能只是温度的函数,即

$$U = f(T) \quad (1.2)$$

2. 能量的互变

能量可以从一种形式转变为另一种形式。例如炸药是使化学能转变为机械能,利用它可以开山,原电池可以使化学能转变为电能,而电解池使电能转变成化学能,发生化学反应时放出热量,是化学能转变成热能。在能量的转换过程中,它既不能无中生有,也不能无形消灭,遵循能量守恒定律。

3. 能量的传递

当系统状态变化并引起能量变化时,这种能量变化必须依赖于系统和环境之间的能量传递。功和热是能量传递的两种形式。因温度不同而交换或传递的能量称为“热”,其它能量传递形式叫“功”。所以热和功的概念总是与系统所进行的过程相联系的,没有过程就没有热和功。因此,热和功不是状态函数,它们与途径有关。

化学反应系统中最常见的是系统体积变化时反抗外力作用所作的功,称为体积功(系统对环境做功取负值,环境对系统做功取正值),如图 1.1 所示。设有一个带理想活塞的圆筒(既无重量,又无摩擦力),横截面积为 A ,筒内装有一定量的气体,圆筒活塞上所受的力为 $f_{\text{外}}$,压强为 $p_{\text{外}}$ 。用热源加热缸内气体,使之膨胀,若活塞向上移动了 dl ,此时系统对外环境所作的功为

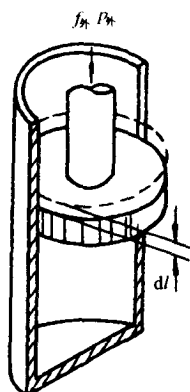


图 1.1 气体膨胀对外作功示意图

$$\delta_w = -f_{\text{外}} \cdot dl$$

而 $p_{\text{外}} = \frac{f_{\text{外}}}{A}$ 则 $f_{\text{外}} = p_{\text{外}} \cdot A$

所以 $\delta_w = -p_{\text{外}} \cdot A \cdot dl$

即 $\delta_w = -p_{\text{外}} \cdot dV$

若整个过程由始态体积 V_1 变化到终态体积 V_2 ,则总功为

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} \cdot dV$$

当外压恒定时,则有

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p\Delta V \quad (1.3)$$

式(1.3)表明系统所作的体积功 W 在数值上等于外压与体积增量的乘积。

4. 热力学第一定律

化学反应的实质是几种分子中的原子重新排列组合变成另外几种分子的过程,即旧的化学键的破坏,新的化学键的形成。由于新旧化学键的键能间有差异,故在化学反应中有能量的变化。能量

有多种形式,可以互相转换和传递,但既不能消失也不能创生。热力学第一定律定量地表示了这种关系

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1.4)$$

式中, U_1 、 U_2 分别表示系统变化前、后两个状态的内能(又称为热力学能,即系统所含的总能量)。内能的绝对值是无法测定的,但内能的变化 ΔU 可以通过热和功的测定按式(1.4)计算得到。 Q 和 W 分别表示变化过程中系统与环境传递或交换的热量和功。 Q 、 W 的值均以系统为基准,使系统能量增加的为正值,减少的为负值;对吸热反应 Q 为正值,放热反应 Q 为负值 系统对环境做功 W 为负值,环境对系统做功 W 为正值。 Q 、 W 、 ΔU 的 SI 单位为 J(焦)。

必须注意,内能是状态函数,而功和热不是状态函数,只是系统与环境之间交换的能量。当过程(系统的状态发生变化的经过)进行完了时,功和热就转变为系统和环境的内能,热力学第一定律只定量表示 $Q+W$ 与 ΔU 在数值上相等,但它们的物理意义是完全不同的。热力学第一定律是科学家们根据大量的实验结果总结归纳得到的,至今未曾发现违反这个规律的变化。化学是一门以实验为基础的学科,从实验结果通过抽象归纳得出规律并上升为理论对于化学学科的发展具有重要意义。

[例 1.1] 在 351 K 和 100 kPa 下, 1 g 液态乙醇(C_2H_5OH)蒸发变成同温、同压下的气体时吸热 853 J,因气体膨胀而做功 63 J,求内能变化。

解 热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$ 中的 W 系指系统与环境间热以外的其它形式传递的能量,分为体积功和非体积功。由气体体积的膨胀或压缩所作的功称为体积功(或膨胀功);非体积功有多种,如机械功、电功、表面功等,本书除第四章要讨论电功外,一般均讨论不作非体积功的情况,故本例中

$$Q = 853 \text{ J}, W = -63 \text{ J}$$

所以 $\Delta U = Q + W = 853 \text{ J} - 63 \text{ J} = 790 \text{ J}$

上述结果说明, 1 g 气态乙醇比 1 g 液态乙醇的内能多 790 J。系统所增加的内能值等于环境内能的减少值, 即系统加环境的总能量变化等于零。

1.1.2 化学反应热效应

在化学反应中, 除有热能变化外, 还有其它形式的能量变化, 化学热力学就是研究在物理变化和化学变化中伴随发生的能量转换和传递的学科。研究化学反应中热与其它能量变化的定量关系的学科称为热化学。一般的化学反应, 只涉及到体积功而不做其它形式的功。在热化学中, 通常把只做体积功, 反应前后温度相同时, 系统吸收或放出的热称为反应的热效应。

1. 恒容热效应

当化学反应在密闭容器中进行时, 反应前后体积 V 保持不变 ($\Delta V = 0$), 此时的热效应称作恒容热效应, 记为 Q_v 。根据热力学第一定律的数学式 (1.4), 由于系统只做体积功, 且 $\Delta V = 0$, 则 $W = 0$, 因此

$$\Delta U = Q_v \quad (1.5)$$

式 (1.5) 表示恒容热效应 Q_v 等于反应系统内能的变化量 ΔU 。

2. 恒压热效应

大多数化学反应是在恒压条件下进行的。例如, 在开口容器中进行的液相反应, 或保持恒定压力的气体反应 (外压力不变, 系统压力与外压相等), 都属于恒压过程。为保持系统压力恒定, 一般说反应体积会发生变化, 反应后体积增加时, 系统对外 (环境) 做功; 体积减小时, 环境对系统做功。当只做体积功而不涉及其它形式的功时, 热力学第一定律的数学式 (1.4) 为

$$\Delta U = Q + W = Q - p\Delta V \quad (1.6)$$

恒压热效应用 Q_p 表示,当反应在恒压条件下进行时,有

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (1.7)$$

若系统变化前后的内能和体积分别表示为 U_1, U_2 和 V_1, V_2 , 则上式可写为:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (1.8)$$

从式(1.8)可知, 恒压热效应只决定于初始状态的 $(U_1 + pV_1)$ 和最终状态的 $(U_2 + pV_2)$, 若规定 $(U + pV)$ 用符号 H 来表示, 且命名为焓, 即

$$H = U + pV$$

则式(1.8)可改写为 $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ (1.9)

ΔH 称为焓变。同 $U, \Delta U$ 一样, $H, \Delta H$ 均是状态函数。式(1.9)表示恒压热效应等于状态函数焓(H)的变化量(ΔH)。对于吸热反应 ΔH 为正值, 放热反应 ΔH 为负值。尽管式(1.5)和(1.9)两边函数的物理意义不一致, 但在数值上却是相等的, 这一性质对于解决实际问题很有帮助。通过测定 Q_v 可推算出 $Q_p, \Delta U$ 等的值。

在恒压条件下, 式(1.9)可改写为

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = Q_v + p\Delta V \quad (1.10)$$

式(1.10)说明恒压热效应 Q_p 与恒容热效应 Q_v 的差别就是反应恒压过程进行时所做的体积功。在溶液中进行的大多数反应, 体积变化很小, $p\Delta V$ 项完全可以忽略, 此时 $\Delta H \approx \Delta U$, 即 $Q_p \approx Q_v$ 。当反应中涉及气体物质时, 则 $p\Delta V$ 项必须计入。对于温度不太低、压力不太高的气体, 其 p, V, T 之间有以下关系

$$pV = nRT$$

$$\Delta(pV) = (\Delta n)RT$$

其中, Δn 是反应前后气体物质的量的改变, 即气体生成物的物质的量 n_2 与气体反应物的物质的量 n_1 之差, $\Delta n = n_2 - n_1$; R 是摩尔气体常数, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 则式(1.10)可变为下式

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (1.11)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (1.12)$$

3. 热效应的测量

恒容热效应 Q_v 的测量,可在图 1.2所示的弹式量热计中进行。

将已知质量的反应物全部装入钢弹内,密封后将钢弹安放在一金属(钢质)容器中,然后往此金属容器内加入已知质量的水将钢弹淹没。用精确刻度至 0.01°C 的温度计精确测定系统的起始温度后,用电火花引发反应,反应放出的热使系统(包括钢弹及内部物质、水和金属容器等)的温度升高。这一过程的热效应(即内能变化)可由水量、水温的变化、水的热容、量热计的热容等通过热平衡方程式计算得出。

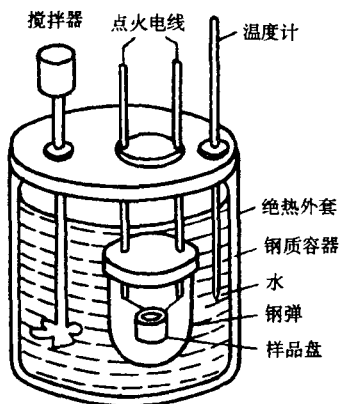


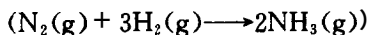
图 1.2 弹式量热计示意图

1.2 化学反应热效应的计算

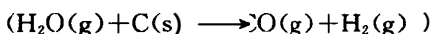
从热力学第一定律的观点来看,化学反应之所以吸热或放热是因为不同的物质有不同的内能,产物的总内能通常与反应物的总内能不同,所以化学反应总是伴随有能量变化,这种能量变化往往以热的形式与环境交换,这就是反应的热效应。

化学反应所释放的能量是现代生活和工农业生产的主要能源,一般化学反应是以热和功的形式与外界环境进行能量交换的,

而体积功相对于热量来说常常是微不足道的,因此研究化学反应中的能量释放主要集中在热量的问题上。化学反应的热量问题在化工生产上有着重要的意义,例如,在合成氨的反应



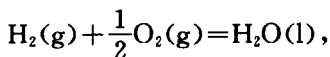
中,要放出许多热量,如果不设法把这些热量移走,就会使反应器内的温度过高,导致烧毁催化剂,降低产量,甚至还会引起爆炸事故。而在制造原料 H_2 的水煤气反应



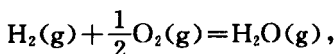
中,要吸收热量,如果不及时供应所需要的热量,则反应不能顺利进行。因此在进行化工设计时,为了保证生产的正常进行,就必须事先获得准确的反应热数值,作为制造换热设备和规定工艺操作条件的依据。

1.2.1 热化学方程式

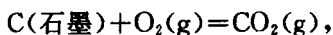
要定量讨论和计算化学反应的热效应,首先需要建立能表达反应热效应的化学方程式,即热化学方程式。书写热化学方程式时,先写出反应的化学方程式,然后在方程式的下方(或右边)写出相应的焓变 ΔH (因大多数化学反应均在常压下进行),两者之间用逗号或分号隔开,例如



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = -285.83\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = -241.82\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = -393.50\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

