

普 通 化 学

李梅君 陈娅如 编

华东理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据
普通化学 / 李梅君, 陈娅如编. — 上海: 华东理工大学出版社, 2006. 12
ISBN 7-5622-3111-1
I. ①普... II. ①李... ②陈... III. ①普通化学 IV. ①O6
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 120000 号

普 通 化 学

李梅君 陈娅如 编

华东理工大学出版社出版发行 上海市梅陇路 132 号 邮编 200237 电话(021) 54250303 网址 www.eastchina.edu.cn 新华书店上海发行所发行经销 上海展望印刷厂印刷	开本 787mm×1092mm 1/16 印张 15.5 字数 360 千字 版次 2006 年 12 月第 1 版 印次 2006 年 12 月第 1 次 印数 1—5000 册
ISBN 7-5622-3111-1 定价: 20.00 元	

前 言

普通化学是高等工科院校的一门重要基础课,是培养 21 世纪全面发展的现代工程技术人员知识结构和能力的重要组成部分,也是连接化学和工程技术间的桥梁。学生掌握了必须的化学知识和理论,可以为以后的学习和工作提供必要的化学基础,并会分析和解决一些涉及化学的有关工程技术实际问题。

为此我们在编写本教材时考虑了如下原则:以高校工科《普通化学课程教学基本要求(修订稿)》为依据,确保教学基本要求,注意与现行中学化学教育相衔接,起点适当,避免不必要的重复;物质的宏观变化规律是其内部组成结构特征的反映,为此在内容安排上先宏观,后微观,重视理论和实际相结合,适当与化学工业相联系,以反映工科化学特色。

本教材内容包括化学原理和化学基础知识两大部分,共 10 章。

化学原理部分包括:

- ① 反映化学变化宏观规律:热化学,化学反应进行的方向,化学反应速率;
- ② 用宏观规律处理四大平衡体系:化学平衡,离子平衡,氧化还原平衡和配位平衡;
- ③ 物质结构基础:原子结构,分子结构,晶体结构和配合物结构。

化学基础知识部分包括:

- ① 应用宏观规律和微观结构理论归纳与阐明元素及其化合物的性质和变化规律,主要内容有金属、非金属单质及某些无机化合物、配合物和高分子化合物;
- ② 结合化学知识介绍典型化工产品的生产原理、工艺条件及生产流程;
- ③ 第 10 章是为拓宽化学知识面、了解化学与其它学科的联系而编写的,供师生选读。

本书使用“中华人民共和国法定计量单位及国家标准 GB 3100—1993 所指定的符号和单位,数据基本来自《物理化学手册》、《无机化学手册》、《有机化学手册》、《分析化学手册》和《物理常数手册》。

参加本书编写的有李梅君、陈娅如等。全书由李梅君统稿。本书由苏小云教授审阅,审阅中提出了很多宝贵和中肯的意见,在此表示衷心的感谢。

根据苏小云教授的意见和建议,编者对书稿作了修改,但限于编者的水平,难免有谬误不妥之处,敬请同行和读者批评指正。

本书还得到我校华东理工大学化学实验中心陈大勇高级工程师的大力协助,在此谨表深切的谢意。

编者

2006 年 10 月

目 录

第 1 章 化学反应中的能量关系	(1)
1.1 化学反应中的能量守恒和热化学	(1)
1.1.1 一些常用术语	(1)
1.1.2 化学反应热效应和盖斯定律	(1)
1.1.3 能量守恒定律和内能	(1)
1.1.4 焓和化学反应中的焓变	(1)
1.1.5 标准摩尔生成焓和反应的标准摩尔焓变	(1)
1.2 化学反应的自发性	(1)
1.2.1 焓变与反应的自发性	(1)
1.2.2 混乱度和熵	(1)
1.2.3 反应的熵变	(1)
1.2.4 吉布斯函数	(1)
复习思考题	(1)
习题	(1)
第 2 章 化学反应速率和化学平衡	(1)
2.1 化学反应速率	(1)
2.1.1 影响化学反应速率的因素	(1)
2.1.1.1 浓度的影响和反应级数	(1)
2.1.1.2 温度的影响和阿仑尼乌斯方程式	(1)
2.1.1.3 催化剂对反应速率的影响	(1)
2.1.1.4 影响多相反应速率的因素	(1)
2.1.2 反应速率理论	(1)
2.1.2.1 有效碰撞理论	(1)
2.1.2.2 过渡状态理论	(1)
2.1.2.3 活化能与反应速率的关系	(1)
2.2 化学反应进行的程度和化学平衡	(1)
2.2.1 化学平衡的建立	(1)
2.2.2 平衡常数	(1)
2.2.3 平衡常数的组合——多重平衡规则	(1)
2.2.4 化学平衡的计算	(1)
2.3 化学平衡的移动	(1)
2.3.1 化学反应等温方程式	(1)
2.3.2 浓度对化学平衡的影响	(1)

圆园猿压力对化学平衡的影响	(猿猿)
圆园源温度对化学平衡的影响	(猿园)
圆园缘催化剂与化学平衡	(猿园)
圆园远平衡移动的总规律	(猿园)
复习思考题	(猿愿)
习题	(猿愿)
 第 猿章 酸、碱和离子平衡	(源)
猿爱酸碱质子理论	(源)
猿爱爱酸和碱的概念	(源)
猿爱题酸碱反应	(源)
猿题弱酸和弱碱的解离平衡	(源)
猿题爱一元弱酸弱碱的解离平衡	(源)
猿题题多元弱酸的解离平衡	(源)
猿题猿解离平衡的移动——同离子效应	(源)
猿猿缓冲溶液	(源)
猿源难溶电解质的沉淀——溶解平衡	(缘)
猿源爱溶度积	(缘)
猿源题溶度积规则	(缘)
猿源猿沉淀的生成和溶解	(缘)
猿源源沉淀转化	(缘)
复习思考题	(缘)
习题	(缘)
 第 源章 电化学基础与金属腐蚀	(缘)
源爱原电池和电极电势	(缘)
源爱爱原电池	(缘)
源爱题电极电势	(远)
源爱猿能斯特方程和电极电势	(远)
源爱源电极电势的应用	(远)
源爱缘电动势与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 运的关系	(远)
源题电解	(远)
源题爱分解电压和超电势	(远)
源题题电解池中两极的电解产物	(苑)
源猿金属的腐蚀和防护	(苑)
源猿爱金属腐蚀的分类	(苑)
源猿题金属腐蚀的防护	(苑)
复习思考题	(苑)
习题	(苑)
圆	

第 3 章 原子结构和元素周期系	(30)
3.1 玻尔原子模型	(30)
3.1.1 氢原子光谱	(30)
3.1.2 玻尔原子模型	(30)
3.2 原子的量子力学模型	(30)
3.2.1 微观粒子的波粒二象性	(30)
3.2.2 核外电子运动状态的近代描述	(30)
3.2.3 原子轨道和电子云的角度分布图	(30)
3.3 多电子原子结构与周期系	(30)
3.3.1 多电子原子的能级	(30)
3.3.2 核外电子分布和周期系	(30)
3.4 原子结构和元素性质的关系	(30)
复习思考题	(30)
习题	(30)

第 4 章 分子结构和晶体结构	(30)
4.1 离子键	(30)
4.2 共价键	(30)
4.2.1 价键理论	(30)
4.2.2 杂化轨道理论	(30)
4.2.3 分子轨道理论简介	(30)
4.3 分子间力和氢键	(30)
4.3.1 分子间力	(30)
4.3.2 氢键	(30)
4.4 晶体结构	(30)
4.4.1 晶体的基本类型	(30)
4.4.2 混合型晶体	(30)
4.4.3 离子极化	(30)
复习思考题	(30)
习题	(30)

第 5 章 非金属元素及其化合物	(30)
5.1 非金属单质的结构和性质	(30)
5.1.1 非金属单质的结构	(30)
5.1.2 非金属单质的性质	(30)
5.2 非金属元素的化合物	(30)
5.2.1 卤化物	(30)
5.2.2 氧化物	(30)

第 4 章 非金属含氧酸盐	(400)
第 5 章 碳化物、氮化物和硼化物	(408)
复习思考题	(429)
习题	(430)
第 6 章 金属元素通论及配位化合物	(436)
第 6 章 金属元素通论	(436)
第 6 章 金属的提取	(436)
第 6 章 主族金属元素	(436)
第 6 章 过渡金属元素	(436)
第 6 章 金属和合金材料	(436)
第 6 章 金属的表面处理	(436)
第 6 章 配位化合物	(436)
第 6 章 配合物的基本概念	(436)
第 6 章 配合物结构的价键理论	(436)
第 6 章 配离子在溶液中的稳定性	(436)
第 6 章 配合物的某些应用	(436)
复习思考题	(436)
习题	(436)
第 7 章 化学工业简介——合成氨、氯碱工业及高分子化工	(436)
第 7 章 合成氨工业	(436)
第 7 章 合成氨生产的基本过程	(436)
第 7 章 设备材料	(436)
第 7 章 氯碱工业	(436)
第 7 章 电解食盐水溶液的基本理论	(436)
第 7 章 食盐水电解制取烧碱的工艺流程和电解槽	(436)
第 7 章 氯碱工业中的三废治理——盐泥的综合利用	(436)
第 7 章 高分子化工	(436)
第 7 章 高分子化合物的基本概念	(436)
第 7 章 高分子化合物的命名和分类	(436)
第 7 章 高分子化合物的合成	(436)
第 7 章 高分子化合物的特性	(436)
第 7 章 重要的高分子化合物的合成	(436)
复习思考题	(436)
习题	(436)
第 8 章 环境·材料·化学	(436)
第 8 章 环境与化学	(436)

附录 员 大气污染及其防治	(员 员)
附录 圆 水污染及其防治	(员 缘)
附录 猿 材料与化学	(员 缘)
附录 源 高性能金属材料	(员 缘)
附录 缘 新型无机非金属材料	(圆 园)
附录 猿 复合材料	(圆 猿)
复习思考题	(圆 源)

习题答案	(圆 缘)
------------	---------

附录

附录 员 一些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数 和标准摩尔熵的数据	(圆 猿)
附录 圆 一些弱电解质的解离常数(圆 缘)	(圆 缘)
附录 猿 一些共轭酸碱的解离常数	(圆 缘)
附录 源 一些物质的溶度积(圆 缘)	(圆 园)
附录 缘 标准电极电势(圆 缘)	(圆 园)
附录 远 标准电极电势(碱性介质)	(圆 员)
附录 苑 一些配离子的稳定常数和不稳定常数	(圆 园)
附录 愿 我国法定计量单位	(圆 猿)
主要参考书目	(圆 源)

第 11 章 化学反应中的能量关系

化学反应发生时,除了有物质的变化之外,还伴随有能量的变化。例如,碳在空气中燃烧生成二氧化碳并放出热能,电池反应可产生电能,这些化学反应,在给定条件下反应一经开始,不需要外加能量就能自己进行的反应或过程叫做自发反应。而有些反应,如由食盐制备烧碱必须耗用电能,也就是说此反应必须要外界供给能量才能进行。这类反应则是非自发的。因此,我们研究化学反应不仅要考虑它的反应物和产物,同时还必须研究反应过程中所伴随的能量变化。在本章中我们将主要讨论以下两个问题:

(1) 化学反应中热量变化的规律——热化学;

(2) 化学反应进行方向的判断。

11.1 化学反应中的能量守恒和热化学

11.1.1 一些常用术语

(1) 系统和环境

为了科学研究的需要,常常人为地把被研究的对象和周围物质隔离开来。这种被研究的对象叫做系统,系统以外的部分统称环境。系统可以通过一个边界(范围)与它的环境区分开来,这个边界可以是具体的,也可以是假想的。例如研究硫酸和氢氧化钠在水溶液中的反应,那么含有这两种物质的水溶液就是系统,而溶液以外的周围物质,如盛溶液的容器、溶液上方的空气等都是环境。显然,容器的器壁及液面就是系统与环境的界面。

(2) 状态和状态函数

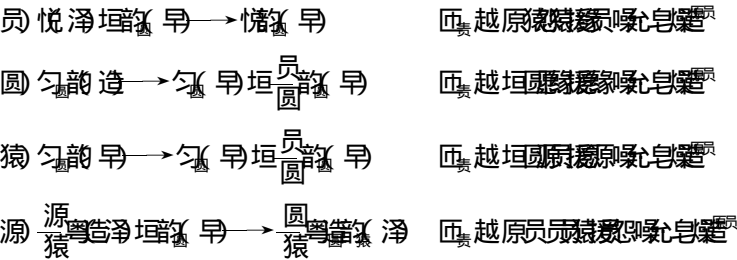
要描述或研究一个系统,就必须先确定它的状态。所谓状态,就是指系统一切性质的总和,如系统的组成、温度、压力、体积、各组分物质的量、物态及化学性质等等。当系统所有的性质一定时,系统的状态也就一定,若任何一个性质发生了变化,则系统的状态也就发生了变化。因此,系统的性质是它所处状态的函数。用来描述或确定系统状态的这些性质称为状态函数,如体积、压力、温度、密度等。状态函数的特征是:状态一定,状态函数的值也一定;若系统的状态发生变化,则状态函数的变化量只决定于系统的始态和终态,而与变化过程的具体途径无关。例如,若将一定量的水由 25°C 升高至 100°C ,可以通过几个途径来实现。可以由 25°C 直接加热到 100°C ;也可以由 25°C 先加热到 50°C ,再降温到 100°C ;可以用明火直接加热,也可以通过水浴加热。但其状态函数焓的变化值 ΔH 只与系统的始态和终态有关: $\Delta H = H_{\text{终}} - H_{\text{始}}$,而与它的变化途径无关。

化学反应热效应和盖斯定律

在恒温条件下,化学反应吸收或放出的热量称为化学反应的热效应或反应热。

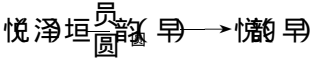
化学反应可在两种不同的条件下进行。一种是在密闭容器中进行的反应,其热效应称为恒容热效应,用符号 Q_V 表示。另一种是在恒压下进行的反应,其热效应称为恒压热效应,用符号 Q_p 表示。由于大多数化学反应都是在恒压下进行的,因此通常所讲的热效应或反应热,如果不加注明,都是指 Q_p 。

标出反应热效应的化学方程式称为热化学方程式。反应热效应的数值与反应进行的条件有关,所以方程式中要标出反应的温度、压力和物态等(如果温度为 298.15K ,标准压力为 100kPa 时,习惯上不注明)。反应热效应的数值也与反应方程式的写法(方程式中的化学计量数)有关。它表示在 298.15K 和标准压力下,按指定化学计量方程式进行的每摩尔反应放出或吸收的热量^①。例如:



上例中 Q_p 表示在上述条件下,反应吸热 $285.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Q_p 表示在上述条件下反应放热 $285.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

化学反应的热效应可通过实验直接测定,但有些反应的热效应,包括新设计反应时所需要的反应热效应难以由实验直接测得。例如,在煤气生产过程中的反应:



这个反应的热效应是很难直接测定的,因为这个反应的产物中总含有少量的 CO_2 。而煤气厂设计又需要这个反应的热效应数值。那么,如何求得这些不易测定的反应的热效应呢? 1840年盖斯(H. Hess)从分析大量化学反应热效应的实验结果,总结出一个规律:一个化学反应不论是一步完成,还是分几步完成,其总的热效应是完全相同的。也就是说,化学反应的热效应只与反应的始态和终态有关,而与变化的途径无关。这就是盖斯定律。盖斯定律只适用于恒压和恒容过程,是热化学的一个基本定律。

利用盖斯定律可以计算得到无法由实验测定的化学反应的热效应。例如为了得到在

① 较确切地说,它表明在 298.15K 和标准大气压力下,按化学反应计量方程式进行每摩尔的反应进度中放出或吸收的热量。

对反应 $\sum \nu_B B$, ν_B 为化学计量系数,它可用通式 $\sum \nu_B B$ 表示。式中 B 代表反应物或产物, ν_B 为相应计量系数,对反应物取负值,对产物取正值。若任一物质 B 的物质的量初态时为 n_B ,某一状态时为 n'_B ,则

反应进度 $\xi = \frac{n'_B - n_B}{\nu_B}$ 或 $\xi = \frac{n'_B - n_B}{\nu_B}$ 。反应进度是度量化学反应进行的程度。当 $\Delta n_B = \nu_B$ 时,则 $\xi = 1$ 表示物质按指定化学计量方程式进行了一次完全反应。

在通常条件下,碳和氧化合生成一氧化碳的反应热效应,可以设碳完全燃烧生成二氧化碳的反应按两种途径进行,如图 4-1 所示。

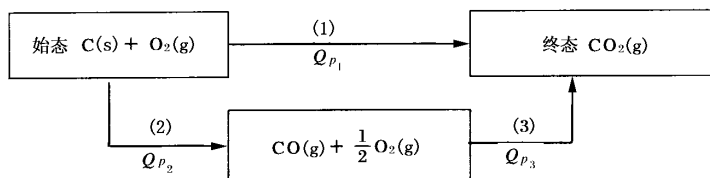


图 4-1 碳转变为二氧化碳的两种不同途径

途径 I 碳一步完全燃烧生成二氧化碳,即反应(4)。途径 II:假设碳不完全燃烧先生成一氧化碳,即反应(5),然后一氧化碳再燃烧生成二氧化碳,即反应(6)。至于反应是否按照所设计的途径进行,对热效应的计算没有影响。

由于始态和终态未变,根据盖斯定律可得:

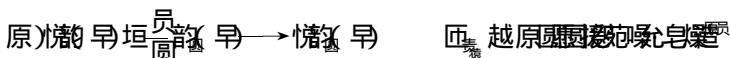
$$\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_r H_m^\ominus(2) + \Delta_r H_m^\ominus(3)$$

$\Delta_r H_m^\ominus(1)$ 与 $\Delta_r H_m^\ominus(2)$ 可由实验直接测得分别为 $\Delta_r H_m^\ominus(1)$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus(2)$ 。所以

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

上述计算表明,碳不完全燃烧生成一氧化碳时所放出的热量大大低于碳完全燃烧生成二氧化碳时所放出的热量。从而可以理解使燃料完全燃烧的经济意义。

另外,盖斯定律可以使热化学方程式像代数方程式那样进行相加或相减。上述一氧化碳的反应热效应也可利用热化学方程式的计算而得到。



利用上述方法,可间接计算得到我们所需要的反应热效应数据,但需设计不同的途径,计算较为繁琐。实际上根据盖斯定律我们可以用另一种更为简便的方法来计算反应的热效应(参阅 4.3.2)。

4.3.2 能量守恒定律和内能

在任何过程中,能量是不会自生自灭的,只能从一种形式转化为另一种形式。在转化过程中能量的总值不变。这就是能量守恒定律,即热力学第一定律。例如热能、光能、电能、化学能之间可以相互转换,但总能量是不变的。我们把除热能以外的其它各种被传递的能都叫做功,如体积功、电功等。

系统内各种物质的微观粒子都在不停地运动和相互作用,以各种形式的能表现出来,如分子或离子的平动能、转动能、振动能以及电子和核运动的能量。系统内部这些能量的总和叫做系统的内能(或热力学能),以 U 表示。它决定于系统的状态,在一定状态下有一定的数值,所以内能是状态函数。内能的绝对值是无法测定的,但内能的变化值是可以测定的。如果某系统处于状态 I,具有的内能为 U_1 ,当系统吸收了一定的热量 Q ,又从环境得到了一

定量的功 ΔW 变为状态 II , 内能为 U_2 。则根据热力学第一定律 , 系统的内能变化为 :

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

式 (1-1) 是热力学第一定律的数学形式。它可用文字表述为 : 当系统经历变化时 , 以热和功形式传递的能量必定等于系统内能的变化。

对于功和热的符号 , 本书规定 : 系统得功 , $\Delta W > 0$; 系统做功 , $\Delta W < 0$; 系统吸热 , $\Delta Q > 0$; 系统放热 , $\Delta Q < 0$ 。需要注意在各种书刊中其具体规定往往并不一致。

功、热和内能都是能量 , 因此它们的单位都为 焦或 卡

【例 1-1】某系统的能量状态为 U_1 , 在变化过程中吸收了 Q 的热量 , 同时对环境做了 W 的功 , 求系统内能的变化。

解 :
$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W$$

也就是说 , 这个系统在变化过程中 , 内能增加了 ΔU , 那么 , 环境发生了怎样的变化呢 ? 当系统吸热 Q 时 , 环境就放热 $-Q$, 因此 , 环境的热量变化 $\Delta Q_{\text{环}} = -Q$; 当系统对环境做功 W 时 , 环境就接受功 , 因此对环境来说 , $\Delta W_{\text{环}} = -W$, 所以环境的内能变化是 :

$$\Delta U_{\text{环}} = \Delta Q_{\text{环}} - \Delta W_{\text{环}} = -Q - (-W) = -Q + W$$

这就是说 , 系统内能的增加值等于环境内能的减少值 , 两者数值相等而符号相反 , 总能量的变化等于零。

1-2 焓和化学反应中的焓变

由于大多数化学反应都是在恒压下进行的 , 如敞口容器中进行的反应。因此 , 我们现在讨论的有关反应也只限于在恒压下进行的反应。

在恒压下进行的化学反应 , 如果反应过程中系统体积有变化 , 由 V_1 变到 V_2 , 则所作的体积功为

$$W = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

式中加进负号 , 这样当 $\Delta V > 0$ 时 , 即反应前后体积增加时 $\Delta W < 0$, 系统做功 ; 当 $\Delta V < 0$ 时 , 即体积减小时 $\Delta W > 0$, 系统得功 , 从而正好与功的正负规定相一致。

而此时的反应热效应可认为是恒压热效应 Q_p , 则式 (1-1) 变为

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V$$

所以

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = \Delta U + pV_2 - pV_1 \quad (1-2)$$

式中 U 、 pV 都是状态函数 , 它们的组合必然也是状态函数。我们把 $\Delta U + p\Delta V$ 定义为新的状态函数焓 , 用符号 H 表示 , 即 :

$$H = U + pV \quad (1-3)$$

于是式 (1-2) 变为 :

$$Q_p = \Delta H \quad (1-4)$$

所以

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

由式 (1-4) 可知 , 系统在恒压和只做体积功的条件下 , 过程的热效应等于系统焓的变化即焓

变 ΔU 。这同盖斯定律所得的结论一致,它只与系统的始态和终态有关,而与反应的过程无关。

如果系统从环境吸热使焓值增加,表示该反应为吸热反应, ΔU 为正值;如果系统向环境放热使焓值减小,表示该反应为放热反应, ΔU 为负值。

11.1.2 标准摩尔生成焓和反应的标准摩尔焓变

(一) 热化学标准状态

由于焓值与物质所处的状态有关,因此在化学热力学中对物质的状态有一个统一的规定,提出了热化学标准状态(又称热力学标准状态)的概念。其规定为:

气体——标准压力 $p^\ominus$ 下处于理想气体状态的气体纯物质;

溶液中的溶质——标准浓度 $c^\ominus$ (1 mol/L);

液体和固体——标准压力 $p^\ominus$ 下的液态和固态纯物质。

需要注意:在热化学标准状态的规定中只指定压力为 $p^\ominus$,温度可以任意选定,通常选取 298.15 K。

(二) 标准摩尔生成焓

多数化学反应是在恒压和只做体积功的条件下进行的。由 ΔH 可知,如果我们能确定系统各物质的焓值,也就可以用来计算反应的焓变,即化学反应的热效应。

对于任一反应 $aA + bB \rightarrow cC + dD$,若各物质的温度相同,且均处于热化学标准状态,则 a mol A 和 b mol B 的焓与 c mol C 和 d mol D 的焓之差,即为该反应在该温度下的标准摩尔焓变,用符号 $\Delta_r H_m^\ominus$ 表示(若温度为 298.15 K,可不注明)。其中上标“ $\ominus$ ”指标准状态,下标“ r ”指反应,“ m ”指每摩尔反应^①。 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

与内能相似,各物质的焓的绝对值也是难以确定的,但可采用相对值的方法,即规定了物质的相对焓值。

在一定的温度和压力下,由元素的稳定单质化合生成 1 mol 纯物质时反应的焓变,称为该化合物的摩尔生成焓(或摩尔生成热),符号为 $\Delta_f H_m^\ominus$,下标“ f ”表示生成。若稳定单质和生成化合物均处于热化学标准状态,则此反应的焓变称为该化合物的标准摩尔生成焓(或标准摩尔生成热),用符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示(其中符号“ $\ominus$ ”及“ f ”的含义同前,若温度不是 298.15 K,则需注明温度)。例如 298.15 K 标准状态下,氢气和氧气化合生成水的反应为



则 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的标准摩尔生成焓就是该反应的标准摩尔焓变,即 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 $-571.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由标准摩尔生成焓的定义可知,最稳定单质的标准摩尔生成焓为零。有些元素往往有几种单质存在,此时,只有其中最稳定单质的标准摩尔生成焓为零。例如单质碳有石墨和金刚石两种同素异形体,其中石墨是碳的最稳定单质,因此其标准摩尔生成焓等于零。由最稳定单质转变为其它形式的单质时,有热量的变化。例如,石墨转变为金刚石时



^① 即指反应进度 ξ 为 1 mol。

即金刚石的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 $1.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

一些常见物质在 298 K 时的标准摩尔生成焓数据可参阅附录 员
(猿) 反应的标准摩尔焓变的计算

利用盖斯定律和物质的标准摩尔生成焓的数据 , 可以计算反应的标准摩尔焓变。如计算下列反应的标准摩尔焓变



可应用盖斯定律先设计该反应的热化学循环过程：

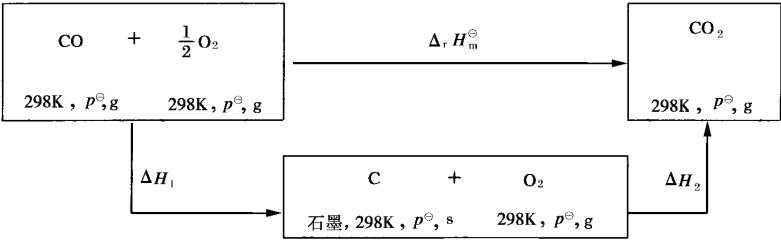


图 员 圆 悦韵早和 韵韵早生成 悦韵早的两种途径

这里 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g})$ 越原 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g})$ 越 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g})$ 。因为焓是状态函数 , 它的变化仅决定于初、终态而与过程无关。因此

$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g})$

由附录 员查得：

$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -110.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

所以 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -283.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

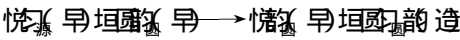
由上例计算结果可知 , 任何化学反应的标准摩尔焓变等于生成物的标准摩尔生成焓总和减去反应物的标准摩尔生成焓总和。对于任一反应



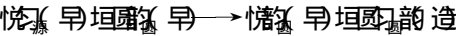
$\Delta_r H_m^\ominus = c\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}) + d\Delta_f H_m^\ominus(\text{D}) - a\Delta_f H_m^\ominus(\text{A}) - b\Delta_f H_m^\ominus(\text{B})$

即 $\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_j \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物})$ (员原远)

【例 员圆】计算下列反应在 298 K 时的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$



解：



由附录 员查得： $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -110.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

根据式 (员原远) 得：

$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -393.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (-110.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -283.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.1 化学反应的自发性

在一定条件下,有些物质混合在一起,不需要外加能量就能自发地进行反应。例如,将锌粒置于稀盐酸中,便会自动发生置换反应,生成氢气和氯化锌,铁在潮湿的空气中会生锈等。而在相同条件下,它们的逆反应则不能自发进行。很早以前,化学家们就致力于研究判断反应自发性的依据,最初人们把焓变和自发性联系起来。

1.1.1 焓变与反应的自发性

人类的经验告诉我们,自然界的一类自发过程一般都朝着能量降低的方向进行,系统的能量越低越稳定。这就使人们很自然地认为,当一反应放热,即 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为负值时,系统的能量降低,反应就可自发进行。

在 298.15 K 标准状态下,大多数放热反应都能自发进行。例如:



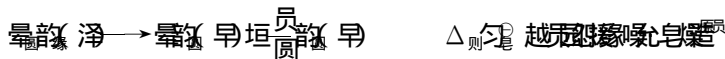
但是,有些吸热反应和过程在一定条件下也能自发进行。例如,冰变成水是一吸热过程,在标准状态下,当温度高于 273.15 K 时(如 298.15 K),冰自发熔化为水,并吸收热量。有的吸热反应在常温下是非自发的,但温度升高时却变为自发,如碳酸钙的分解反应:



在 298.15 K 标准状态下,这个反应是非自发的。但是工业上将石灰石(主要成分为 CaCO_3)煅烧至 1200 K,在 1200 K 下,碳酸钙就自发分解为 CaO 和 CO_2 气体。此时反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 仍近似为 $\Delta_r H_m^\ominus$,几乎与温度无关。由此可知,在给定条件下判断一个反应或过程能否自发进行,除焓变外,还有其它影响因素。

1.1.2 混乱度和熵

自然界中的自发过程除有系统倾向于取得最低能量状态外,实际上还有另一类自发过程,就是系统倾向于取得最大的混乱度。例如,将一小匙食盐放入一杯水中,食盐会溶解,并会在水中逐渐扩散,最后就会均匀地扩散到整杯水中。又如,在 298.15 K 标准状态下,固态的 NH_4Cl 会自发分解成 NH_3 和 HCl :



这是个吸热反应,通过化学反应,产物比反应物的分子数目增多,并由固态反应物转化为气态产物,使分子的热运动自由度增大了,因而整个系统的混乱度明显地增加,从而使反应仍能自发进行。由此可见,系统的混乱度也是决定反应自发性的一个因素。系统内微观粒子的混乱度可用状态函数熵表示(符号为 S)。

熵是系统混乱度的量度,系统的混乱度越大,熵值也就越大。所以对处于不同状态的同一物质而言,气态的熵值大于液态,液态的熵值又大于固态。而混合物或溶液的熵值比纯物质的熵值高。在相同的温度和聚集状态下的不同物质,分子或晶体结构较复杂的物质的熵值要大于简单分子。同一物质在相同聚集状态时的熵值随温度的升高而增大。

熵变

绝对零度时,在纯物质的完美晶体中,所有分子或原子都呈有序排列,它们的振动、转动、核和电子的运动均处于基态,其混乱度为零。热力学中规定,在绝对零度时,任何纯物质完美晶体的熵值等于零。以此为基准,就可以确定任意温度下物质的熵值,称为物质的规定熵。物质在标准状态下的规定熵,即为该物质的标准摩尔规定熵,简称标准摩尔熵,用符号 $S_m^\ominus$ 表示。如果温度为 T 时,常简写为 S_m 。书末附录中列出了一些物质在 298.15K 时的标准摩尔熵。因熵值较小,所以熵的单位为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这一点在热力学计算中应引起注意。

熵也是状态函数,由标准摩尔熵 $S_m^\ominus$ 求反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$,完全类似于反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 计算。即,对于反应:

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(\text{产物}) - S_m^\ominus(\text{反应物})$$

或 $\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(\text{生成物}) - S_m^\ominus(\text{反应物})$ (附录)

【例】计算反应 $\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$ 在 298.15K 时的标准摩尔熵变。

解:

由附录查得: $S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g) = 188.8\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l) = 69.9\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

根据式(附录)可得

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l) - S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g) = 69.9\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} - 188.8\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -118.9\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$\Delta_r S_m^\ominus$ 表示该反应混乱度增大,因为上述反应是一个气体分子数增大的反应。

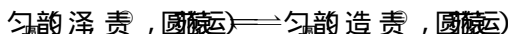
温度升高,粒子的动能增加,运动自由度也就增大,其热运动混乱度较大,所以物质的熵随温度的升高而增大。但大多数情况下,生成物所增加的熵与反应物所增加的熵相差不多,因此反应熵的变化不明显,在近似计算中可忽略温度的影响,以 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 代替其它温度时的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。压力降低,使气态物质的熵值增大,这是由于压力降低使气态物质增大了空间运动的范围,混乱度增加。液体和固体的压缩性很小,所以压力对固体和液体的熵的影响也就很小。

从以上讨论可知,反应的自发性不仅与焓变有关,还与熵变有关。要探讨反应的自发性,就需要对系统的焓变和熵变所起的作用进行定量的比较。在任何反应系统中,一般都会发生焓值的变化,而在一定条件下,反应过程的焓变和熵变有一定联系。如在标准压力 $p^\ominus$ 下, 0°C 时冰与水的平衡系统,冰可以变成水使混乱度增加,水也可以变成冰而放出热量。当系统吸收适当的热量(系统的温度仍为 0°C),平衡就向着冰融化成水的方向进行,由固态变为液态,使系统的熵增大。

根据热力学推导,在恒温、恒压的可逆过程^①中系统吸收或放出的热量(以 Q_p 表示)与系统的熵变有如下关系:

$$\Delta S_{\text{总}} = \frac{Q_p}{T} + \Delta S_{\text{环}} \quad (\text{式 4-1})$$

上述冰熔化为水的过程:



若在恒温、恒压条件下,我们就可根据熔化热求出此过程的熵变。

已知在此条件下冰的熔化热 Q_p (表示为 $\Delta H_{\text{融}}^\circ$) 为 $6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

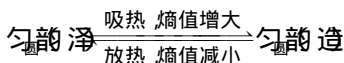
$$\Delta S_{\text{冰}} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H_{\text{融}}^\circ}{T}$$

由式(4-1)可知,恒温恒压的可逆过程 $\Delta S_{\text{总}} = 0$, 所以 $\Delta S_{\text{环}} = -\Delta S_{\text{冰}}$, 所以 $\Delta S_{\text{环}}$ 相应于能量的一种转化形式,可以与 Q_p 或 ΔH 相比较。反应的自发性与焓变和熵变有关,那么能否把这两个因素以能量形式组合在一起作为判断反应或过程自发性的统一衡量标准呢?

吉布斯函数

(一) 吉布斯函数和自发过程

实验证实,在标准压力 p° 和 0°C 时,水和冰可以共存,大于 0°C 时,冰将熔化而转变为水,小于 0°C 时,水将凝固而转变为冰。



我们知道,冰转化为水是吸热过程, ΔH 为正值,不利于反应的自发进行。同时,由固态变化为液态,混乱度增加,即熵值增大, ΔS 为正值,有利于反应自发进行。这是两个矛盾的因素,那么哪个因素起了决定性的作用呢?

在 0°C 时, ΔH 的数值为 $6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔS 的数值为 $22.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。两者正好相等,此时是冰水共存的平衡系统。当温度高于 0°C 时,如增大到 10°C 时^②, ΔH 的数值将比 ΔS 的数值大。在此温度下,冰将熔化成水;当温度低于 0°C 时,如降低到 -10°C 时^③, ΔH 的数值将小于 ΔS 的数值,此时冰将转变为水的过程不能自发进行,相反,水转变为冰的过程能自发进行。

将上述 ΔH 和 ΔS 的相互比较关系推论至 ΔG 与 ΔH 则可得:

$\Delta H < T\Delta S$ 冰 $\rightarrow$ 水 过程自发进行

$\Delta H = T\Delta S$ 冰 $\rightleftharpoons$ 水 平衡状态

$\Delta H > T\Delta S$ 冰 $\leftarrow$ 水 非自发过程,但逆过程可自发进行

这就是说自发过程的条件为

$\Delta G < 0$

① 可逆过程是一种在无限接近于平衡且没有摩擦力条件下进行的理想过程。它是可以进行的过程的极限。可逆过程是可以简单逆转、完全复原的过程。实际过程只能趋近它,但不能达到它。

② ③ 当温度改变时, ΔH 和 ΔS 的数值都会发生一些变化,但由于变化很小,所以计算时仍以 0°C 时 ΔH 和 ΔS 的数值代替。