

电子图书



信息技术的结晶

人类文明的载体

网络的基本资源

第四版修订说明

随着经济和科技的发展、教育改革的深化，对高等学校教学内容和体系的改革提出了更高的要求，为此我们在调查研究并进行多次教学试验的基础上，修订了第三版，主要的原则是：

(1) 从中学化学的实际出发，以工科《普通化学课程教学基本要求》(修订稿)为依据。

(2) 保持《普通化学》第三版的两条主线。无机部分按金属元素化学和非金属元素化学编写，有机部分改写为有机高分子化合物。各章正文中编写有联系工科实际的专题，如能源、大气污染、水污染、金属腐蚀、金属的表面处理与加工、无机非金属材料、有机高分子材料的改性等。

(3) 保证重点，削枝强干，以利教学。各章内容提要和学习要求、正文、小结及习题等均以主要要求为中心，进行了调整、删简或充实。

(4) 贯彻我国法定计量单位。

(5) 配合正文，精选选读材料，涉及到这些内容的复习思考题、习题等仍用*号标出，书末增加了一些主要的参考文献和《普通化学课程教学基本要求(不低于70学时)》，以利在保证满足基本要求的前提下，因材施教。

此外，还注意数据、图表和知识的更新，适当介绍一些我国的有关实际，并重视教学法的改进。

本书是在工科普通化学课程教学指导小组的指导下，结合不少兄弟院校和我校的教学经验编写的。本版修订初稿、二稿分别于1991年、1992年夏完成，先后三次在浙江大学光学仪器、化工机械、检测、制冷等专业试用。本版二稿经北京理工大学刘天和教授、东北工学院乐秀毓教授精心审阅，提出了不少宝贵意见。审稿后，根据审稿意见，作了修改。在此一并谨致谢意。

本书第四版共分八章，其中绪言及第一、二章由李明馨编写，第七章由王明华编写，第六章由宋宗簏编写，第四章由张瑜、王明华编写，第五章由周庭午编写，第三章由周永秋编写，第八章由朱远黛编写。全书由李明馨、王明华、宋宗簏负责修改、统稿。

由于编写者水平有限，书中错误及不妥之处希读者批评指正。

浙江大学普通化学教研组

1994年月

第三版修订说明

《普通化学》(1981年修订本)出版后,已有多数。这几年来,随着经济和科技、教育的迅速发展,化学与工程技术以及有关学科间的相互渗透也增强了。这就要求对工科普通化学的内容作出相应的充实、调整或取舍。这次修订的主要原则是:

(1) 以1983年中学化学教学大纲为依据,尽可能删减重复内容。

(2) 保持1981年版《普通化学》的体系和主线,但作了一些调整和充实。在体系上,将第一章改为热化学;原第五章至第八章改为第五章至第七章,将原子与分子结构合为第五章;无机化学按主族元素和副族元素分两章编写,晶体结构结合主族介绍,配位化合物结合副族介绍;原第九章改为第八章。在内容上,加强了化学热力学,充实了动力学的一些基础知识,扩大酸碱概念并简化有关计算,增加胶体溶液,注意物质结构理论与物质性质的联系,增加与工科有关的实例及应用。

(3) 扩大知识面,各章均增写了选读材料。对与工科实际或现代工程技术发展有关或与基本理论有关的内容作专题式的知识简介,如能源、大气污染、水污染及处理、电解的应用以及一些工程材料等等,以适应各种不同的需要。

(4) 采用我国法定计量单位。

此外,注意教学法的改进,着重阐明疑难,以利自学;适当更新了一些数据,调整并充实了一些习题。

对于某些与正文要求有关,需作进一步说明的内容,仍用小号字排印,供教师选用或学生参考;涉及到这些内容的复习思考题、习题等则用*号标出。

本书是在工科普通化学课程教学指导小组的指导下,结合我们的教学经验编写的。本版修订初稿于1985年夏完成,同年秋在浙江大学化工机械、应用电子技术等专业试用;后又参考1985年11月工科化学课程教学指导委员会普通化学课程教学指导小组扩大会议通过的《基本要求》意见稿作了修改。

初稿经华中工学院叶康民、苏嫦、东北工学院乐秀毓等审阅。审稿后,根据审稿意见作了修改。不少兄弟院校也对本书的修订提供了许多建设性的意见。在此一并谨致谢意。

参加本书第三版编写工作的有李明馨(编写绪言及第一、二章)、刘湘兰(编写第八章)、张瑜(编写第四章)、周庭午(编写第五章)、王明华(编写第六章)、周永秋(编写第三章)、陈林根(编写第七章)。全书由李明馨负责修改、统稿。编写过程中,李博达曾参加讨论及审阅。

由于编写者水平有限,书中错误及不妥之处希读者批评指正。

浙江大学普通化学教研组

1986年10月

第二版修订说明

根据当前化学教学形势发展的需要,我教研组对 1978 年 2 月编写的工科《普通化学》一书作了较大的修改和充实,主要原则是:

(1) 基本肯定并保持 1978 年版《普通化学》的体系和主线。
(2) 注意与 1980 年中学化学教学大纲(全日制十年制学校)和教材相衔接,避免不必要的重复,并删减一些偏于专业的或与后继课程相重复的内容。

(3) 充实、提高一些内容,主要是下列三方面:引入化学热力学并提及动力学的一些基本知识;充实、提高了对一些现代物质结构理论基本要点的介绍;加强某些定量计算,初步引入一些分析化学的知识。

全书仍分九章。1978 年版《普通化学》的第一章改为物质的聚集状态与溶液,第七、八两章改为第七章单质与无机化合物,新增绪言及第八章络合物。对于某些加深或加宽的内容,用小号字排印,供教师选用或学生自学;涉及到小号字部分的复习思考题、习题等则用*号标出。书末增加习题答案及一些附表。

本书修订初稿于 1979 年夏完成,同年秋在浙江大学热能、内燃、低温等专业试用;后又参考 1980 年 5 月工科化学教材编审委员会扩大会议审订的《普通化学》(80 学时)教学大纲,作了修改。

书稿经天津大学冯慈珍、傅恩淮,西安交通大学谢启新等同志主审,参加审稿的有工科化学教材编审委员会普通化学、无机化学编审小组的编委以及北京工业学院、成都科技大学、哈尔滨工业大学、国防科技大学、合肥工业大学、太原工学院和昆明工学院等单位代表。审稿后,根据审稿意见作了修改。不少兄弟院校也对本书的修订提供了许多建设性意见。在此一并谨致谢意。

参加本书编写工作的有李博达(编写绪言及第八章)、陈克(编写第五、六章)、李明馨(编写第二、七章)、刘湘兰(编写第一、九章)、陈时淇(编写第三章)、张瑜(编写第四章及习题答案)等同志。

由于编写者水平有限,书中错误及不妥之处希读者批评指正!

浙江大学普通化学教研组

1981 年 1 月

第一版前言

普通化学是一门关于物质及其变化规律的基础课，是培养又红又专高级技术人才所必需的一门基础课。在本课程中应当系统地讲授化学基本理论和知识；运用辩证唯物主义观点阐明化学规律；贯彻理论联系实际原则，反映工科院校的特点，适当地结合工程专业并反映现代科学技术的新成就。本课程的教学目的是使学生掌握必需的化学基本理论、基本知识和基本技能；了解这些理论、知识和技能在工程上的应用；培养分析和解决一些化学实际问题的能力；培养辩证唯物主义观点；为今后学习后继课程及新理论、新技术打下比较宽广而巩固的化学基础，以适应四个现代化的需要。

本书是根据 1977 年 11 月高等学校工科基础课化学课程教材编写会议制订的《高等学校工科基础课普通化学教材编写大纲（初稿）》编写的。编写时，以马列主义、毛泽东思想为指导，努力贯彻理论联系实际的原则，教材内容力求精简，由浅入深，通俗易懂，便于自学。

本书的基本理论以化学平衡和物质结构理论为主。化学平衡理论主要用来判断化学反应进行的方向及程度；物质结构理论主要用来解释物质的物理、化学性质。叙述部分联系周期系阐明单质、化合物性质的递变规律。理论部分和叙述部分适当地穿插，以加强相互联系。

在内容安排上，化学平衡以讨论水溶液中的反应为主，兼顾气体及高温反应的平衡；叙述部分以介绍物质的通性为主，兼顾工程上某些主要的无机物和有机物的特性。在化学运算方面，通过溶液浓度、当量定律、化学平衡等必要的计算，熟悉基本运算方法，进一步巩固基本概念。在联系生产实际方面，通过工程材料、金属腐蚀及其防止、工业用水、工业用油及其处理等内容的介绍，加深对基本理论的理解和运用。

由于工科各类专业对化学知识要求不同，学生的程度亦有差异，因此使用本书时，务希结合学生实际与专业要求，加以适当增减。

参加本书编写工作的有季博达（编写第一章）、陈克（编写第五、六章）、李明馨（编写第七、八章）、刘湘兰（编写第九章）、陈时淇（编写第三章）、张瑜（编写第二、四章）等同志。由于编写人水平有限，加之时间仓促，缺点错误及不当之处希读者批评指正！

浙江大学普通化学教研组
1978 年 2 月

普通化学

绪 言

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中能量关系的学科。

在科学技术和生产中，化学起着重要作用，而当前科学技术发展的一个特点是各门学科之间在较高水平上的相互渗透。近几十年来，材料、能源、环境保护和安全等等均迅速发展并不断提出新的要求，这些无不与化学有关。例如，材料的研制和维护需要研究物质的组成、结构和化学变化，需要化学处理和安全防腐；而能量（如燃料燃烧所产生的热量或化学能量）的利用与转换就涉及化学热力学知识。人们面临的课题，往往需要综合运用多种学科的知识才能解决。对于工程技术人员来说，在设计、施工、生产中能否运用物质性质及其变化的化学观点，并在一定程度上考虑物质及其在特定环境中可能发生的化学变化及其影响，采取适当措施，较高水平地完成任务，这能反映出工程技术人员的素质，也是当前重要的现实问题。

化学有许多分支学科，如无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学以及燃料化学、环境化学、工业化学等等。普通化学作为一门基础课程，则是对化学作一整体的阐述和研讨，但可根据需要而有其侧重面。由于多数高等工业学校的不少专业无后续化学课，因此，普通化学的教学应有一定程度的独立性和完整性。

本课程的教学目的，主要是使广大工科学生在一定程度上能具有一些必需的近代化学基本理论、基本知识和基本技能，并了解这些理论知识和技能在工程实际上的应用，培养学生具有化学观点，为今后学习和工作打下一定的化学基础。

本书的内容在化学基本理论和基本知识方面主要包括热化学，化学反应的方向、程度和速率，水化学，电化学，物质结构基础以及金属元素化学，非金属元素化学，有机高分子化合物等；在联系工程实际方面主要包括能源、大气污染、水污染、金属腐蚀及防止、金属材料及表面处理、非金属材料、有机高分子材料及改性等。

在内容安排上，全书在基本理论和基本知识方面主要贯穿两条主线。前一条是从宏观的热化学开始，引入一些化学热力学和化学动力学基础，并在水化学和电化学中予以应用。后一条是从微观的物质结构基础开始，联系周期系，重点阐述一些与工科有关的典型物质的性质及应用。这两条主线，既各有其侧重面，又互有关联。同时各章均有侧重联系工程实际的专题，主要是有关能源、环境化学和材料化学方面的内容。

现代科学技术的蓬勃发展和科学知识的迅速增长，促使人们需要不断地学习和更新知识。大学阶段是学生的一个重要的学习阶段，但他们在以后的学习和工作中必然会遇到许多新的情况和课题，需要在原有的基础上，通过自学、研究、继续提高，才能有所前进、发展和创新。因此，在教学中要重视基础，并注意能力的培养；也就是通过教学，除使学生掌握知识和技能外，要十分重视培养和提高他们的自学、分析、研究、写作、创新等方面的能力。掌握知识和提高能力是相互联系、相互促进的。如何发挥教师的主导作用，同时调动学生的积极性和主动性，使学生自己成为学习的主体，这是需要深入研讨的课题。本书各章均有内容提要和学习主要要求，在主要要求中凡下面画有波纹线的要求内容均依据《普通化学课程教学基本要求（不低于 70

学时)》(见书末附录 11) 写出, 然后是正文, 再后有各章小结。这三者是相互配合的。学生应在认真学习、有所熟悉的基础上, 做好教师指定的习题。本书各章除正文外, 均有一些小号字及选读材料, 在保证满足基本要求的前提下, 可根据不同专业及学习条件的实际情况, 因材施教, 进行选择、取舍或补充。或者精讲、或者自学, 方式亦可灵活运用。另外, 正文中的例题也用小号字。

普通化学实验是本课程不可缺少的一个重要环节(另编写有配合本书的《普通化学实验》)。通过实验课的开设, 不仅可以加深、巩固并扩大学生对所学的基本理论和基本知识的理解, 还可以训练基本操作技能; 并培养独立操作、观察记录、分析、归纳、撰写报告等多方面的能力以及科学工作方法。

第一章 热化学能源

内容提要和学习要求 化学反应发生时, 伴随有能量的变化, 其形式虽有多种, 但通常多以热的形式放出或吸收。燃料燃烧所产生的热量和化学反应中所发生的能量转换和利用都是能源的重要课题。本章着重讨论如何用实验方法测量化学反应的热效应和如何从理论上计算化学反应的热效应这两个问题, 并适当介绍能源中的燃料。

本章学习的主要要求可分为以下几点:

(1) 了解用弹式热量计测量等容热效应 (q_v)^① 的原理, 熟悉 q_v 的实验计算法。

(2) 了解状态函数的意义。了解化学反应中的焓变在一般条件下的意义。理解等压热效应 (q_p) 与反应中的焓变的关系。了解 q_v 与反应中的内能变的关系。初步掌握化学反应的标准摩尔焓变 ($\Delta_r H_m^\theta$) 的近似计算。

(3) 适当了解能源中的燃料燃烧反应的热效应。

1.1 反应热效应的测量

化学反应时所放出或吸收的热叫做反应的热效应, 简称热效应或反应热。研究化学反应中热与其他能量变化的定量关系的学科叫做热化学。

任何物质总是和它周围的其他物质相联系着的, 为了科学研究的需要, 尤其在考虑诸如热化学这方面的内容时, 必须规定待研究物质的范围, 也就是要把被研究的对象和周围的物质隔离开来。这种被研究的对象叫做系统, 系统以外的周围物质叫做环境。

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, 在一只容器里研究硫酸与氢氧化钠在水溶液中的反应, 通常就把含有硫酸和氢氧化钠的水溶液作为系统, 而溶液以外的周围物质如容器、溶液上方的空气等作为环境。显然, 这系统与环境是通过溶液的界面这个具体的边界区分开来的, 如果用锌来代替氢氧化钠, 锌将会与稀硫酸反应产生氢气, 逸出液面而扩散到空气中。若该容器是完全密闭的, 则可以将密闭在容器中的空气以及产生的氢气包括在系统内, 该系统还是可以有具体的边界与环境区分开。若该容器不是密闭的, 则系统与环境边界只能是假想的。

硫酸与氢氧化钠在水溶液中发生中和反应, 会放出热, 使水溶液的温度升高。如果该容器是完全密闭且绝热的, 又假设在容器中只有此水溶液而无空气, 则一定量的硫酸和氢氧化钠将会由于反应而放出一定的热量, 将被溶液所吸收而使溶液的温度升高至某一定值, 即反应所放出的热量等于溶液所吸收的热量。可用下式表示:

$$\begin{aligned} q &= -c_s \cdot m_s \cdot (T_2 - T_1) \\ &= -c_s \cdot m_s \cdot \Delta T = -C_s \cdot \Delta T \quad (1.1) \end{aligned}$$

式中, q 表示一定量反应物在给定条件下的反应热效应; c_s 表示溶液的比热容; m_s 表示溶液的质量; C_s 表示溶液的热容, $C_s = c_s \cdot m_s$; ΔT 表示溶液终态温度 T_2 与始态温度 T_1 之差。对于反应热 q , 负号表示放热, 正号表示吸热。

比热容 c 的定义是热容 C 除以质量, 即 $c = C/m$, 国际单位制 (简称 SI) 基本单位为 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$,

^① 热[量]的符号也可用 Q 。由于本书用 Q 表示反应商, 选用 q 表示热[量]。

常用单位为 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。热容 C 的定义是系统吸收的微小热量 δq 除以温度升高 dT ，即 $C = \delta q / dT$ ，热容的 SI 基本单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

上述反应热的测量较简单，因为反应在水溶液中进行，反应本身不涉及气体，而且放出的热量不怎么大，可以全部被溶液所吸收。对于涉及气体的反应，或者对于反应热很大，会使系统达到高温的反应，例如燃料的燃烧，情况就较复杂。这不仅需要特制的能够耐高压的密闭容器，而且还要另有能够吸收热量的介质，如水等。常用的有弹式热量计，其主要仪器系一厚壁钢制可密闭的容器叫做钢弹，如图 1.1 所示。

测量反应热时，将已知质量的反应物（固态或液态，若需通入氧气使其氧化或燃烧，氧气按仪器说明书充到一定的压力）全部装入该钢弹内，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足够的已知质量的水，将钢弹淹没在金属容器的水中，并应与环境绝热（图 1.1 中在金属容器与环境之间有一绝热外套）。精确测定系统的起始温度 T_1 后，用电火花引发反应，反应放出的热，能使系统（包括钢弹及内部物质、水和金属容器等）的温度升高。温度计所示最高读数即为系统的终态温度 T_2 。

弹式热量计所吸收的热可分为两个部分：一部分是加入的水所吸收的，另一部分是钢弹及内部物质和金属容器等（简称钢弹组件）所吸收的。前一部分的热，以 $q(\text{H}_2\text{O})$ 表示，仍可按式 (1.1) 计算，只是溶液换成了水，且由于是吸热，用正号表示，即

$$q(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T = C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T$$

后一部分的热以 q_b 表示，钢弹及内部物质和金属容器等的热容的总和简称钢弹组件的总热容，以符号 C_b 表示，则

$$q_b = C_b \cdot \Delta T$$

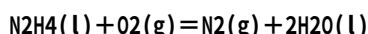
显然，反应所放出的热等于水所吸收的热和钢弹组件所吸收的热，从而可得：

$$\begin{aligned} q &= - \{q(\text{H}_2\text{O}) + q_b\} \\ &= - \{C(\text{H}_2\text{O}) \Delta T + C_b \cdot \Delta T\} = - \Sigma C \cdot \Delta T \quad (1.2) \end{aligned}$$

常用燃料如煤、天然气、汽油等的燃烧反应热均可按此法测得（见 1.4 节）。这里介绍一种火箭燃料联氨（又称为胂， N_2H_4 ）燃烧反应热的测量。

例 1.1 将 $0.500\text{gN}_2\text{H}_4(l)$ ①2t000048_0007_0 在盛有 $1210\text{gH}_2\text{O}$ 的弹式热量计的钢弹内（通入氧气）完全燃烧尽。系统的热力学温度由 293.18K 上升至 294.82K 。已知钢弹组件在实验温度时的总热容 C_b 为 $848\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算在此条件下联氨完全燃烧所放出的热量。

解：联氨在空气或氧气中完全燃烧的反应为



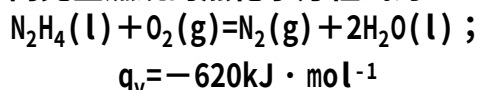
已知水的比热容为 $4.18\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，根据式 (1.2)，对于 $0.500\text{gN}_2\text{H}_4$ 来说，

$$\begin{aligned} q &= - \{C(\text{H}_2\text{O})\Delta T + C_b\Delta T\} = - \{C(\text{H}_2\text{O}) + C_b\} \Delta T \\ &= - (4.18\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1210\text{g} + 848\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) (294.82\text{K} - 293.18\text{K}) \\ &= -9690\text{J} = -9.69\text{kJ} \text{ ②2t000048_0007_1} \end{aligned}$$

注意：式 (1.2) 中的 q 是指一定量反应物在给定条件下的反应热；显然，此热量与所用反应物的质量有关。上例所测得的热量 -9.69kJ 是对 $0.500\text{gN}_2\text{H}_4$ 而言的，也可用 $-9.69\text{kJ}/0.500\text{g}(\text{N}_2\text{H}_4)$ 表示。若要以 $1\text{molN}_2\text{H}_4$ 计，则可乘以 N_2H_4 的摩尔质量 $M(\text{N}_2\text{H}_4) = 32.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，即

$$q = \frac{-9.69 \text{ kJ}}{0.500 \text{ g}} \times 32.0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

化学反应与热效应的关系常用热化学方程式表示之。由于反应的热效应与反应时的温度、压力以及反应物、生成物的量和聚集状态有关，所以在写热化学方程式时，通常应标明反应的温度、压力以及反应物、生成物的量和聚集状态。应当指出，同一反应可以在定容或定压条件下进行；前者如在上述弹式热量计内进行，后者如在敞口容器中进行，此时反应的热效应可分为等容(或定容)热效应与等压(或定压)热效应，分别以 q_v 与 q_p 表示。例如，上述联氨在弹式热量计内完全燃烧的热化学方程式为

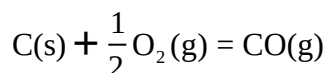


它表明在实验温度和定容条件下，联氨完全燃烧时每摩尔 $[\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$ ^① 放出 620 kJ 的热。

1.2 反应热效应的理论计算

1.2.1 盖斯定律

用上述实验方法测量反应的热效应，有两个问题值得提出。第一，所测得的反应热效应是 q_v 而不是 q_p ^②。但化学反应通常是在常压下进行的，则等压热效应可如何求得？第二，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，难以直接用实验测得，则这些反应的热效应又如何可得知？例如，在煤气生产过程中，下列反应是很重要的。



工厂设计或工艺改革时需要该反应的热效应数值，而实验很难测定，因为由单质碳与氧不能直接生成纯粹的一氧化碳，总会有一些二氧化碳生成。

先讨论第二个问题。

1840 年盖斯 (Г. И. Гесс 即 G.H.Hess)^③ 从分析定压下反应热效应的实验结果，总结出一条重要定律：总反应的热效应只与反应的始态和终态(包括温度、反应物和生成物的量及聚集状态等)有关，而与变化的途径无关。此定律适用于定压或定容条件下。据此，可计算一些很难直接用或尚未用实验方法测定的反应热效应。例如，在 101.325 kPa 和 298.15 K 下，1 mol C(石墨)完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，可以有两种途径，如图 1.2 中的(1)及(2)+(3)。

^① 在 SI 中，用到物质的量 (n) 和它的单位摩尔 (mol) 时，应将基本单元指明。基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合。基本单元可以简称单元，如 H , 2H^+ , H_2 , $(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ 等。 $[\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$ 是这一反应的基本单元 (见 1.2.3 节)。

^② 也有定压燃烧热量计 (如火焰热量计)，测得的是 q_p 而不是 q_v ，可参阅参考文献[4]。

^③ 盖斯是瑞士籍俄国化学家。因此他的原名有用俄文表示的，也有用英文表示的。

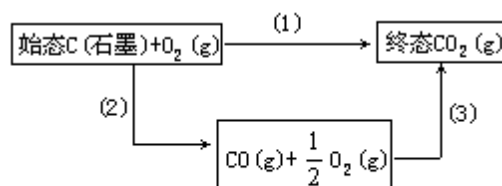


图 1.2 $\text{C(石墨)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 反应热的计算

途径(Ⅰ)：一步反应，即反应(1)，将 1mol C(石墨) 直接完全燃烧成 $\text{CO}_2(\text{g})$ ， $\text{C(石墨)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ ，其反应热效应为

$$q_{p,1}(298.15\text{K}) = -393.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{可测知})$$

途径(Ⅱ)：分步反应，先假设 1mol C(石墨) 不完全燃烧但均成为 $\text{CO}(\text{g})$ ，

$\text{C(石墨)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ ，即反应(2)，其反应热效应为

$$q_{p,2}(298.15\text{K}) (\text{难以直接测知})$$

然后再由 $\text{CO}(\text{g})$ 完全燃烧成为 $\text{CO}_2(\text{g})$ ， $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ ，即反应

(3)，其反应热效应为

$$q_{p,3}(298.15\text{K}) = -283.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{可测知})$$

根据盖斯定律，可得：

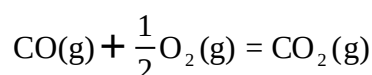
$$q_{p,1}(298.15\text{K}) = q_{p,2}(298.15\text{K}) + q_{p,3}(298.15\text{K})$$

$$q_{p,2}(298.15\text{K}) = q_{p,1}(298.15\text{K}) - q_{p,3}(298.15\text{K})$$

$$= \{(-393.5) - (-283.0)\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -110.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

上述计算表明，石墨不完全燃烧生成 $\text{CO}(\text{g})$ 时所放出的热量 $q_{p,2}$ 只有石墨完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 时所放出的热量 $q_{p,1}$ 的 $1/4$ 多一些，从而可以理解使燃料完全燃烧的经济意义。但这需设计出不同的途径，较为麻烦。可以根据盖斯定律，用另一种更为简捷的方法来计算反应热效应，将在后面介绍。对于第一个问题，涉及 q_v 与 q_p 的相互关系，主要有两种情况。一种情况较简单，在反应中没有气态物质参加或生成(例如溶液中的酸碱中和反应)，或者虽有气态物质参加或生成，但气体反应物的化学计量数之和等于气体生成物的化学计量数之和(例如石墨完全燃烧与 O_2 化合生成 CO_2 的反应)。此时系统的总体积及总压力一般可认为没有发生改变。这就是说，反应可认为是在定容和定压的条件下进行的，反应的热效应既是等容热效应 q_v ，也是等压热效应 q_p 。另一种情况较复杂，气体反应物的化学计量数之和不等于气体生成物的化学计量数之和。例如



或 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

如果反应是在弹式热量计内进行的，所测定的反应热效应为等容热效应 q_v 。

如果反应是在敞口容器中(可认为是在通常大气压力的定压条件下)进行的，则反应热效应为等压热效应 q_p 。前者系统没有体积的改变；而后者系统则有体积的改变。在上例中，系统将向环境作压缩功或环境将向系统作膨胀功。

膨胀功和压缩功可总称为体积功,在定压时可简单地以 $-p\Delta V$ 表示之, ΔV 指系统体积的改变(负号和 ΔV 的意义将在后面介绍)。显然,此时反应的 q_v 与 q_p 不会相等;另外,也表示反应发生时伴随的能量变化可有多种转换的形式,而不能仅藉热量的形式来解决。要了解这类问题,就需要研究化学反应(又称为化学变化)中能量的转换和传递问题。

研究在化学变化和物理变化中伴随发生的能量转换和传递的学科是化学热力学,简称热力学。本章只讨论与热化学密切有关的能量守恒定律。^①

1.2.2 能量守恒定律

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,又称为能量守恒与转化定律。燃料燃烧、酸碱中和时都放出热,这些热量是从哪里来的?碳酸钙、氧化汞的分解需要吸收热,这些热量又到哪里去了?热是能的一种转换和传递形式,在吸热反应中所吸收的热转换为系统物质内部的能,而在放热反应中所放出的热则是由系统物质原有的内部的能部分转变而来的。系统内各种物质的微观粒子都在不停地运动和相互作用着,以各种形式的能表现出来,如分子平动能、分子转动能、分子振动能、分子间势能、原子间键能、电子运动能、核内基本粒子间核能等。系统内部这些能的总和叫做系统的内能或热力学能,以 U 表示。在化学变化或物理变化发生时,常伴随有系统与环境之间的能量转换和传递,且是以热和功(除热以外的其他形式传递的能,如体积功、电功等均称为功)的形式表现出来的。这种能量转换和传递的结果必然会导致系统内能的变化。

要了解系统变化中所发生的能量转换关系,就需要确定系统的状态——始态和终态。所谓系统的状态就是指用来描述这个系统的诸如温度、压力、体积、质量和组成等物理性质和化学性质的总和。当这些性质都有确定值时,就说系统处于一定的状态。以 CO_2 气体的系统为例,要描述它的状态,通常可用给定的压力 p (如 $p=101.325\text{kPa}$)、体积 V (如 $V=24.5\text{dm}^3$ 或 L)、温度 T (如 $T=298.15\text{K}$)和物质的量 n (n 等于质量被摩尔质量除的商)来描述。用来描述系统状态的这些个别性质或物理量叫做状态函数。它们决定于状态本身,而与变化过程的具体途径无关。

状态函数的这一称谓是由于描述系统的个别物理量可用其他物理量的函数关系式来表示。例如, p 、 V 、 T 、 n 均是物理量,对于理想气体,根据理想气体方程式:

$$pV=nRT \quad (1.3)$$

P 可用下列物理量的函数关系式来表示:

$$P=nRT/V$$

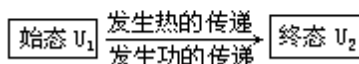
式中, R 是比例常数,叫做摩尔气体常数,目前最佳值为 $(8.314510\pm0.000070)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

上述 p 、 V 、 T 、 n 等是常用的状态函数,但没有一个是能量的状态函数。系统的内能(U)是状态函数,且是一种能量的状态函数。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,系统物质内能的绝对值还难以确定。但系统内能的变化可以通过热和功来确定。在实际应用中只要知道系统内能

^① 即热力学第一定律。

的变化值就可以了。

如果有一系统处于某一状态，具有一定的内能，以 U_1 表示，环境与系统发生了一定量热 q 的传递和一定量功 w 的传递，这个系统终止于另一种状态，其内能由 U_1 变成 U_2 。以 CaCO_3 热分解为例，可简单表达如下：



反应中反应物减少，常用负号(-)表示，生成物增加，常用正号(+)表示。因此反应中系统的内能变 $\Delta U = -U_1 + U_2 = U_2 - U_1$ ，而热和功的传递则分别用 q 和 w 表示。根据能量守恒定律，可得

$$\Delta U = q + w \quad (1.4)$$

ΔU 简称(反应的)内能变。 w 的具体数值可为正(+)值或负(-)值；与 q 的正、负号表示相仿，环境向系统作功(即系统接受功)时， w 为正值，系统向环境作功时， w 为负值。例如，对于 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的反应，系统向环境作了体积功(以 w' 表示)， w' 为负值，而该反应是吸热的， q 为正值。

功的形式有多种，这里只讨论体积功 w' 与反应热效应的关系。

1. 定容或定压下只作体积功的反应或过程

(1) 若在定容条件下(如在弹式热量计内)，由于反应或过程中系统的体积不变即 $\Delta V = 0$ ，也就是说，系统与环境之间未产生体积功，即 $w' = 0$ 。而此时的反应热效应为等容热效应，即 $q = q_v$ ，则式(1.4)变为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q_v \quad (1.5)$$

反应中系统内能的变化(ΔU)在数值上等于等容热效应 q_v 。

(2) 若在定压条件下(通常在大气压力下敞口容器中进行的反应可认为属此)，不少涉及气体的化学反应会发生很大的体积变化(从 V_1 变到 V_2)，因此可认为反应系统与环境之间产生了体积功 w' ，而此时的反应热效应可认为是等压热效应 q_p ，则式(1.4)变为

$$\Delta U = q_p + w'$$

令 $H = U + pV$ ，在定压条件下

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V$$

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

比较 $\Delta U = q_p + w'$ 与 $\Delta U = \Delta H - p\Delta V$ 。若反应中无体积功，即 $\Delta V = 0$ ， $w' = 0$ ，则该两式分别变为 $\Delta U = q_p$ 与 $\Delta U = \Delta H$ 。由此可见

$$q_p = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (1.6)$$

而 $w' = p\Delta V = -p(V_2 - V_1)$

H 叫做系统的焓。 ΔH 是反应或过程中系统的焓的变化，简称(反应的)焓变。由于 U 、 p 、 V 等性质都是系统的状态函数， H 是 U 和 p 、 V 的一种组合形式，当然也是系统的状态函数。由式(1.6)可知，一般反应的焓变 ΔH 在数值上等于等压热效应 q_p ，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，则 ΔH 为正值，如果系统向环境放热，则 ΔH 为负

值。

对于反应中 ΔU 、 ΔH ，按我国国家标准应以反应的摩尔内能变 $\Delta_r U_m$ 、摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 表达，基本单位均为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，下角标 r 代表化学反应， m 与名称中的摩尔(的)(molar)相应。为便于当前教学，本书仍按习惯简写为内能变 ΔU 、焓变 ΔH 。据此，反应中体积功应为

$$\omega' = -p\Delta V_m = -p(V_{m,2} - V_{m,1})$$

式中， ΔV_m 表示摩尔体积变化，基本单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，若 P 的单位用 kPa ，则 ω' 的基本单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 定温定压下只作体积功的反应或过程

有气体参加或生成气体时，若将气体看作理想气体，则根据理想气体 $PV=nRT$ 方程式对于反应： $aA(g)+bB(g)=gG(g)+dD(g)$ 中任一气体来说，

$$PV=nRT$$

或

$$pV_m=p(V/n)=RT$$

当系统的温度和压力不变时，化学反应方程式两边所发生的摩尔体积变化(ΔV_m)决定于化学反应方程式中气态物质的化学计量数的变化(Δv)。

$$p\Delta V_m=\Delta V \cdot RT$$

式中， $\Delta v=(g+d)-(a+b)$ ，均为纯数，是无量纲的。

从而可得：

$$W' = -p\Delta V_m = -\Delta V \cdot RT \quad (1.7)$$

$$\Delta U = q_p + w' = q_p - p\Delta V_m$$

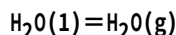
或

$$\Delta U = \Delta H - \Delta V \cdot RT \quad (1.8)$$

注意：化学反应过程中固体与液体的体积改变(与气体的相比)不大，在 Δv 中均不计入。

例 1.2 在 100°C 和 101.325kPa 下，由 $1\text{mol H}_2\text{O}(l)$ 汽化变成 $1\text{mol H}_2\text{O}(g)$ 。在此汽化过程中 ΔH 和 ΔU 是否相等？若 ΔH 等于 $40.63\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 ΔU 为多少？

解：该汽化过程：



是在定温定压和只做体积功的条件下进行的。根据式(1.8)

$$\Delta U = \Delta H - \Delta v \cdot RT$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \{40.63 - (1 - 0) \times \frac{8.314}{1000} \times (273 + 100)\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \{40.63 - 3.10\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 37.53\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

在通常情况下，反应或过程的体积功的绝对值小于 $5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，例 1.2 中的体积功 $w' = \Delta U - \Delta H = -3.10\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，也就是说 ΔU 与 ΔH 之间的差别在数值上是很小的。若 ΔH 数值较大，则 $\Delta H \approx \Delta U$ 。

化学热力学表明，理想气体作等温膨胀时，其内能不变。据此，对于在定温定压下只作体积功的一般反应(或过程)来说，式(1.8)中的 ΔU 数值，虽然与式(1.5)中的条件有所不同，但仍可用 q_v 代入来进行估算，则可得

$$q_v = q_p - p\Delta V_m = q_p - \Delta V \cdot RT \quad (1.9)$$

由于化学反应通常是在常压下进行的，就反应热效应来说， ΔH 将比 ΔU 更具有实际意义。用弹式热量计所测定的反应热效应常为 q_v ，有时就需要通过计算而求得 q_p 或 ΔH 。加之有些反应热效应不能直接或尚未用实验测定，而用前面所说的盖斯定律的方法，需设计不同的途径，用已知反应的热效应来计算，不仅不经济，且不方便。如果我们能确定系统各物质的焓值，就可以用之来计算反应的焓变。

1.2.3 标准摩尔生成焓和反应的标准摩尔焓变

1. 物质的标准摩尔生成焓

与内能(U)相似,各物质的焓(H)的绝对值也是难以确定的。但在实际应用中人们关心的是反应或过程中系统的焓变(ΔH)。为此人们采用了相对值的办法,即规定了物质的相对焓值。

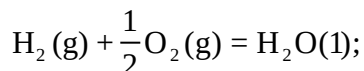
由于焓的数值会随具体条件的不同而有所改变,在化学热力学中规定压力为标准压力 P^θ (在气体混合物中,系指各气态物质的分压均为标准压力 p^θ) 或溶液中溶质(如水合离子或分子)的浓度(确切地说应为有效浓度或活度)均为标准浓度 c^θ 的条件为标准条件。若某物质或溶质是在标准条件下就称之为处于标准状态。

按国标号 GB3102.8—92 物理化学和分子物理学的量和单位,标准压力 P^θ 一般选择为 100kPa。对于纯液体 B 或纯固体 B,标准状态是指在标准压力 P^θ 时看作理想的纯液体 B 或纯固体 B。对于溶液中的溶质 B,标准状态是指在标准压力 P^θ 和标准质量摩尔浓度 m^θ (即上述标准浓度)时看作理想的溶质 B。

考虑到目前的实际情况,本书所采用手册的数据,绝大部分是在 101.325kPa 压力下的,所以标准压力 P^θ 仍取 101.325kPa(标准浓度 c^θ 取 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)。

关于单质和化合物的相对焓值(见书末附录 3),规定在标准条件下由指定的单质^①生成单位物质的量的纯物质时反应的焓变叫做该物质的标准摩尔生成焓;通常选定温度为 298.15K,作为该物质在此条件下的相对焓值,以 $\Delta_f H_m^\theta(298.15\text{K})$ 表示,本书仍按习惯简写为标准生成焓 $\Delta_f H^\theta(298.15\text{K})$,^② 标[⊖]代表“标准”(可读作“标准”),下角标 f 代表“生成”。

以在此条件下氢气和氧气作用生成液态 H_2O 的反应为例:



$$\Delta H^\theta(298.15\text{K}) = 285.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K})$ 为 $-285.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。而任何指定的单质的标准生成焓为零,实际上也就是把在此条件下指定的单质的相对焓值作为零。

关于水合离子的相对焓值(见书末附录 4),规定以水合氢离子的标准摩尔生成焓为零;通常选定温度为 298.15K,称之为水合 H^+ 离子在 298.15K 时的标准摩尔生成焓,以 $\Delta_f H_m^\theta(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15\text{K})$ 表示,本书正文中仍按习惯简写为标准生成焓 $\Delta_f H^\theta(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15\text{K})$, 即

$$\Delta_f H^\theta(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 0$$

式中 aq 是拉丁字 aqua(水)的缩写, $\text{H}^+(\text{aq})$ 表示水合氢离子。

据此,可以获得其他水合离子在 298.15K 时的标准生成焓。

2. 反应的标准摩尔焓变

在标准条件下反应或过程的摩尔焓变叫做反应的标准摩尔焓变,以 $\Delta_r H_m^\theta$ 表示,本书正文中仍按习惯简写为标准焓变 ΔH^θ 。

根据盖斯定律和标准生成焓的定义,可以得出关于 298.15K 时反应标准焓变 $\Delta H^\theta(298.15\text{K})$ 的一般计算规则。

$$\Delta H^\theta(298.15\text{K}) = \sum \{\Delta_f H^\theta(298.15\text{K})\}_{\text{生成物}}$$

^① 通常是在所选择的温度 T 和压力 P ($=P^\theta$) 时的最稳定的形式。

$$-\sum \{\Delta_f H^\theta(298.15\text{K})\}_{\text{反应物}} \quad (1.10)$$

反应的标准焓变等于各生成物的标准生成焓乘以化学计量数的总和减去各反应物的标准生成焓乘以化学计量数的总和。

这可设想如图 1.3 所示的循环而求得(读者可自推导之)。

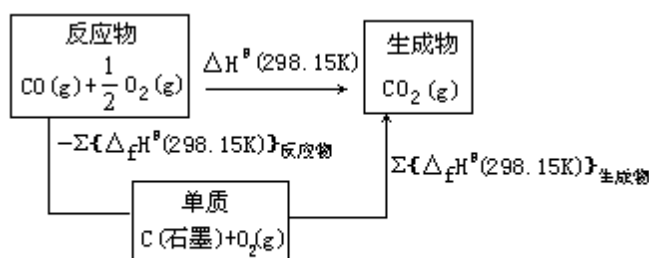


图1.3 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 反应标准焓变的计算

对于某一个反应： $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G} + d\text{D}$ ，在 298.15K 时反应的标准焓变 $\Delta_r H^\theta$ (298.15K) 可按下式求得。

$$\Delta_r H^\theta(298.15\text{K}) = \{g\Delta_f H^\theta(\text{G}, 298.15\text{K}) + d\Delta_f H^\theta(\text{D}, 298.15\text{K})\} - \{a\Delta_f H^\theta(\text{A}, 298.15\text{K}) + b\Delta_f H^\theta(\text{B}, 298.15\text{K})\} \quad (1.11)$$

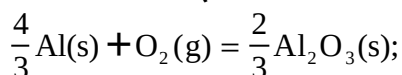
应用此公式时应注意：

(1) $\Delta_r H^\theta$ 的计算是系统终态的 $\sum \Delta_f H^\theta$ 值减去始态的 $\sum \Delta_f H^\theta$ 值，切勿颠倒。

(2) 公式中应包括反应中所涉及的各种物质，并需考虑其聚集状态。

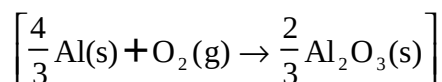
(3) 公式中应包括反应方程式中的化学计量数 g 、 d 、 a 、 b ，不要遗漏。

$\Delta_r H^\theta$ 的数值与反应方程式的写法(方程式中的化学计量数)有关。例如：

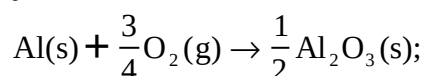


$$\Delta_r H^\theta(298.15\text{K}) = -1117.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

它表明在 298.15K 和标准条件下，按上述化学反应(计量)方程式进行每摩尔反应：

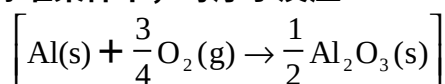


放出 1117.1kJ 的热量^①。



$$\Delta_r H^\theta(298.15\text{K}) = -837.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

它表明在 298.15K 和标准条件下，每摩尔反应：



放出 837.9kJ 的热量。

^① 反应 $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G} + d\text{D}$ 也可表示为 $-a\text{A} - b\text{B} + g\text{G} + d\text{D} = 0$ 或 $-V_a\text{A} - V_b\text{B} + v_g\text{G} + v_d\text{D} = 0$ 或 ξ ，即生成物的化学计量数用正号，反应物的用负号。而式 (1.11) 则写作 $\Delta_r H^\theta(298.15\text{K}) = \dots$

^② 较确切地说是：它表明在 298.15K 和标准条件下，按上述化学反应(计量)方程式进行每摩尔的反应进度时，放出 1117.1kJ 的热量。对于一般反应，反应进度 ξ 的定义是 $d\xi = dn_B/v_B$ 。这涉及反应变化所转移的量，与化学反应(计量)方程式的写法有关。 $\xi = 1\text{mol}$ 时，我们说进行了 1mol 反应。