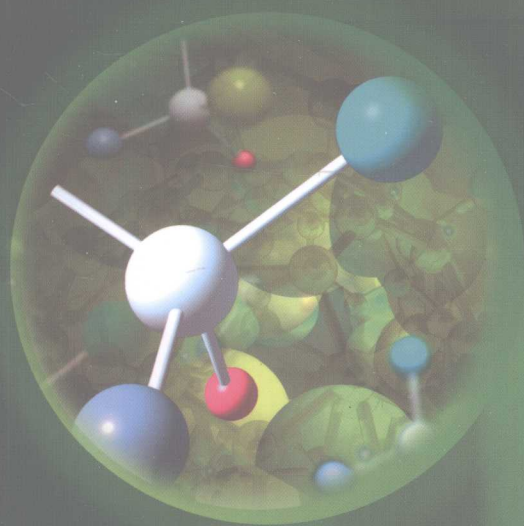


WUJI HUAXUE JIANMING JIAOCHENG

无机化学

简明教程

丁杰 主编 曾凤春 副主编

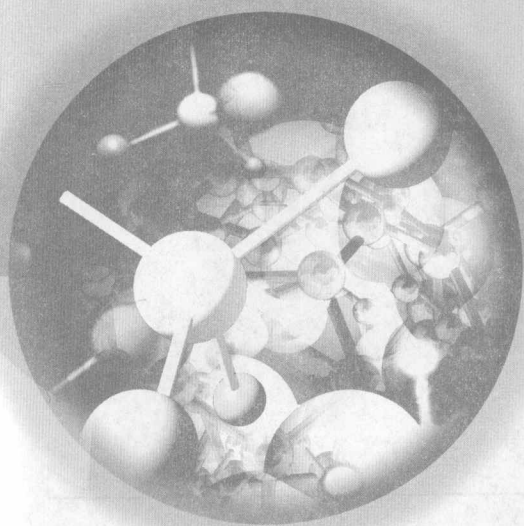


化学工业出版社

WUJI HUAXUE JIANMING JIAOCHENG

无机化学

简明教程



丁杰 主编 曾凤春 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统介绍了化学反应基本原理、酸碱反应、原子结构、分子结构与晶体结构、配位化合物、氧化还原反应、主族元素、副族元素等内容,以物质结构和能量变化为主线,以化学平衡理论为依托,以元素化合物的性质及其应用为基本内容,构成了完整的知识系统。在内容上力求处理好继承与改革、理论与应用、知识与能力的关系。每章分教学基本要求内容,选讲内容和扩展内容(阅读材料)三个层次。

本书可作为化学、化工、生工、轻工、材料等专业及其他相关专业的无机化学课程教材或参考书,也可供相关专业技术人员、科研人员参考,还可供社会相关读者阅读。

WUJI HUAXUE JIANKING JIAOCHENG

无机化学简明教程

丁杰主编

图书在版编目(CIP)数据

无机化学简明教程/丁杰主编. —北京:化学工业出版社, 2008.12

ISBN 978-7-122-04418-1

I. 无… II. 丁… III. 无机化学-高等学校-教材
IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 201553 号

责任编辑:曾照华

装帧设计:韩 飞

责任校对:蒋 宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张15¼ 插页1 字数389千字 2008年12月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

化学是研究物质组成、结构、性质及其变化规律的自然科学，与社会发展、人们的生活联系紧密。无机化学是研究除碳氢化合物及其衍生物外所有元素的单质和化合物的组成、结构、性质和反应规律以及它们之间相互联系的学科。它是高等学校化学、化工、生物工程、轻工、材料等专业开设的第一门基础课程，也是后续化学课程的基础。今天，进入大众化阶段的高等教育，强调素质教育与能力培养，原无机化学课程的学时数普遍削减，多年使用的无机化学教材深感不适；且由于各高校的学生生源、教学条件和教学环境的不同，办学思想和目标也有一定的差异，所以不同类型学校无机化学的课程目标、课程体系、教学思想、教学手段方法都存在着较大差异。我们在教学改革实践中，经常思考、探索应该为一般普通本科理工科大学生提供什么样的无机化学教材，适应新世纪应用型人才培养的需要，从而达到定位准确、简明实用、应用性强、提高质量的目的。为此，利用四川省无机化学精品课程建设平台，确定了编写本教程的基本思路和框架结构，以物质结构和能量变化为主线，以化学平衡理论为依托，以元素化合物的性质及其应用为基本内容展开，构成一个完整的知识系统。在《无机化学简明教程》的编写中努力做到以下几方面。

1. 力求处理好继承与改革、理论与应用、知识与能力的关系。
2. 适应减少课内学时，优化课程结构的时代要求。结合四大化学整体内容，对传统的无机化学内容加以整合、重组、优化，如对于热力学部分，因为在物理化学中将系统学习，故只根据无机化学课程的需要介绍焓、熵、自由能的物理意义及简单计算、应用，避免同层次、低水平的重复，既精简了教学学时，又保持了无机化学学科的科学性和系统性，在有限的教学学时中，让学生掌握相关知识。
3. 力求少一些注入式，多一些讨论式和研究式，以调动学生的主观能动性，培养学生查阅文献、自学及综合运用知识解决问题的能力。
4. 每章（节）编写了较多的思考题，通过对问题的分析讨论，让学生在课堂教学前对有关内容做到心中有数，提高学习的主动性。
5. 力图使理论部分的内容能“为我所用”、“够我所用”。“内容提要”对知识系统的归纳总结，使学生能抓住重点，找到难点，提高学习效率。
6. 既讲“是什么”，更讲“为什么”和“怎么做”，使学生学会提问，学会思维，学会解决。同时通过教材中使用的类比、联想和推理等跳跃思维的方法，启发学生，使其逐步学会科学的思维方法，增强创新能力。
7. 避免复杂的理论推导，力求深入浅出，通俗易懂，便于自学。

本教程包含结构理论基础、化学反应基本原理及元素化学三部分。本书内容分为三个层次：（1）课程的基本内容，与教学基本要求相呼应；（2）加*号的部分为选讲内容，可根据需要灵活选择，也可供学生自学；（3）阅读材料为学生选读内容，扩大知识面、拓宽思路，属于扩展内容。

本教程由丁杰主编，并负责《无机化学简明教程》的策划、编排和审订及最后的统稿工

作，曾凤春任副主编。全书共八章，第一、二章和第八章由丁杰编写；第三、四章由曾凤春编写；第五章由张英编写；第六章由蔡述兰编写；第七章由黄生田编写。在编写过程中，无机化学教研室的有关老师给予了大力支持，特此表示感谢。

本教程可作为化学、化工、生物工程、轻工、材料等专业及其他相关专业的教材或参考书，也可供社会读者阅读。

由于我们水平有限和编写时间仓促，本书难免有不妥之处，敬请广大师生在使用过程中提出批评指正。

编者

2008年12月于四川理工学院

目 录

第一章 化学反应基本原理	1
第一节 化学热力学简介	1
一、局限性	2
二、热力学专门术语	2
第二节 化学反应的方向	3
一、自发过程	3
二、化学反应热效应、反应焓变	4
三、标准态时反应的方向	8
第三节 反应的限度——化学平衡	11
一、反应限度的判据——化学平衡	11
二、多重平衡规则——平衡常数的组合	13
三、平衡计算——应用	13
四、化学平衡移动	16
第四节 化学反应速率	19
一、反应速率的概念	19
二、反应速率理论	20
三、影响反应速率的因素	21
阅读材料 反应原理综合应用	24
习题	26
第二章 酸碱反应	28
第一节 酸碱理论	28
一、酸碱电离理论	29
二、酸碱质子理论	30
三、Lewis 酸碱电子理论	32
第二节 酸碱平衡	33
一、电离平衡	33
二、水解平衡	36
三、沉淀平衡	38
四、影响酸碱平衡的因素	41
习题	44

第三章 原子结构	46
第一节 原子核外的电子运动	47
一、核外电子运动的量子化	47
二、电子运动的二象性	49
三、核外电子运动的描述	50
第二节 原子结构与元素周期表	54
一、多电子原子轨道能级	54
二、基态原子的电子排布	55
三、原子结构与元素周期表	56
第三节 元素性质的周期性	57
一、原子半径	57
二、电离能 (I)	58
三、电子亲和能 (A)	59
四、电负性 (χ)	59
习题	59
第四章 分子结构与晶体结构	62
第一节 化学键与键参数	63
一、化学键及其类型	63
二、键参数	63
第二节 离子键和离子化合物	64
一、离子键与离子化合物	65
二、离子晶体及其特性	65
三、晶格能——离子晶体强度的表征	66
第三节 共价键与共价化合物	67
一、价键理论	68
二、杂化轨道理论	70
三、价层电子对互斥理论* (VSEPR)	72
四、分子轨道理论	73
五、分子间作用力	76
六、共价物质的晶体结构	78
第四节 金属键与金属晶体	80
一、金属晶体	80
二、金属键的自由电子理论——改性共价键理论	81
三、金属键的能带理论简介* (分子轨道理论的应用)	81
第五节 离子极化	83

一、离子极化	84
二、离子极化规律	84
三、离子极化对物质结构和性质的影响	84
习题	85
第五章 配位化合物	87
第一节 配位化合物基本概念	88
一、配位化合物的定义	88
二、配合物组成	89
三、配位化合物的命名	90
第二节 配位化合物的结构	90
一、价键理论——VB 法应用	90
二、晶体场理论*	93
第三节 配位平衡——配合物的稳定性	98
一、配位平衡及其平衡常数	98
二、配离子平衡常数的应用——有关计算	98
阅读材料	100
习题	102
第六章 氧化还原反应	105
第一节 氧化还原反应基本概念	106
一、氧化数	106
二、氧化还原反应——对立的统一体	107
三、氧化还原反应方程式配平	108
第二节 原电池与电极电势	109
一、原电池	110
二、电极电势及其测定	112
三、电极电势的意义和应用	115
四、影响电极电势的因素	118
五、元素电势图及其应用	123
阅读材料	125
习题	128
第七章 主族元素	132
第一节 s 区元素	132
一、结构特征及性质变化规律	132
二、碱金属和碱土金属的单质	134
三、碱金属和碱土金属的化合物	135

四、锂、铍的特殊性及对角性规则	140
习题	142
第二节 p 区元素	143
一、卤素	143
习题	156
二、氧、硫	156
习题	166
三、氮族元素	166
习题	179
四、碳、硅、硼和锡、铅、铝	179
习题	192
五、氢、稀有气体*	193
习题	197
阅读材料	197
第八章 副族元素	202
第一节 过渡元素通论	202
第二节 d 区元素	205
一、钛钒	205
二、铬锰	207
三、铁系元素——Fe、Co、Ni	213
第三节 ds 区元素	219
一、概述	219
二、铜和银的重要化合物	221
三、锌、镉、汞的重要化合物	224
习题	226
附录	228
附录 1 一些物质的热力学性质	228
附录 2 常用酸碱指示剂	238
附录 3 常见弱电解质的电离常数*	239
附录 4 难溶电解质的溶度积*	240
附录 5 某些配离子的标准稳定常数*	240
附录 6 标准电极电势*	241
参考文献	243

第一章 化学反应基本原理

【教学要求】

1. 了解热力学的常用术语,理解状态函数的特征;初步了解反应焓变 ΔH 、熵变 ΔS 和吉布斯自由能变 ΔG 的意义及关系;理解物质标准态的规定。
2. 熟悉盖斯定律,掌握标准态反应热、自由能变和熵变的计算,会判断反应进行的方向。
3. 理解反应限度的判据、化学平衡的特征、平衡常数的意义和书写规则。
4. 掌握多重平衡规则和化学平衡有关计算;熟悉化学平衡移动的规律。
5. 了解化学反应速率的定义及表示方法。初步了解速率理论和活化能的概念,熟悉浓度、温度、催化剂等因素对化学反应速率的影响。
6. 初步理解反应基本原理的实际应用。

【内容提要】

化学反应是化学研究的中心内容。化学反应所涉及的问题包括:(1)反应的判据;(2)反应的限度;(3)反应进行的快慢;(4)反应进行的机理。

(1)(2)属于化学热力学研究的范畴;(3)(4)属于化学动力学的课题。本章将从反应能量变化的研究开始,简要介绍化学热力学的一些基本概念,通过考察反应热效应、反应混乱度变化,建立最小自由能原理,讨论标准态反应自发的方向;然后研究化学反应进行的限度,建立反应限度的判据,讨论其特征(化学平衡)和定量表征,计算平衡组成,探讨平衡移动规律;最后从化学动力学角度,考虑反应的快慢和历程,初步讨论为什么有的反应进行得快而有的慢,哪些因素影响反应速率等。本课程仅涉及一些基本知识和思考问题的方法,重点在于实际应用。后续课程如“物理化学”等深入讨论。

【预习思考】 反应原理知识能解决什么问题?(意义和作用)

1. 一定条件下,几种物质在一起能否发生化学反应?反应发生的判据是什么?
2. 若某反应在一定条件下可能发生,能形成多少新物质?有何规律?
3. 完成反应需要多长时间?如何才能加快或减慢反应?
4. 化学热力学能解决什么?有何局限?
5. 为什么要研究反应的热效应?
6. 为什么要考察体系的混乱度?
7. 化学平衡的定量特征是什么?有何意义?
8. 影响反应速率的因素有哪些?有何规律?
9. 如何应用化学反应原理解决实际问题?

第一节 化学热力学简介

热力学是研究能量转换过程中所遵循规律的一门科学。它是19世纪中叶,由于蒸汽机的发明和应用,人们研究热和机械功之间的转换关系而形成的。随着电能、化学能等其他形

式能量的应用,热力学研究范围推广到各种形式能量之间的相互转换。

热力学不需知道物质的内部结构,只从能量角度寻找变化过程中遵循的规律,其特点如下。

① 以热力学第一、热力学第二两个经验定律为基础。这两个定律是人类大量经验的结晶,被实践证明是正确的。

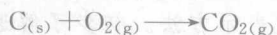
② 结论具有统计意义。讨论大量质点的平均行为,不涉及物质的微观结构和过程机理。

应用热力学原理和方法讨论化学过程中的问题,即为化学热力学。它主要讨论化学反应过程中能量的转化、反应自发进行的方向和限度等问题。

一、局限性

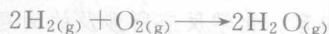
不能讨论过程如何进行和进行的快慢;结论不能说明过程进行的机理和快慢。

例:煤在空气中的行为分析。煤的主要成分是碳,空气中有氧气,存在反应:



在常温常压下,化学热力学研究结果,该反应自发进行,且进行的程度非常大。但我们却知道常温常压下,煤在空气中未反应,其原因是该条件下反应速率很慢。

常温常压下,氢气和氧气反应:



化学热力学表明,该反应自发进行,进行的程度也非常大。但事实表明,常态下几乎不进行(据悉,100亿年也只能生成0.15%的水),而给予引发,它将爆炸式完成反应。其原因也是该条件下反应速率非常慢。

二、热力学专门术语

(一) 体系与环境

事物总是相互联系的。为了研究方便,常把要研究的那部分物质和空间与其它物质或空间人为地分开。被划分出来作为研究对象的那部分物质或空间称为体系(或系统)。体系之外并与体系有密切联系的其它物质或空间称为环境。例如,一杯水,如果研究杯中的水,水就是体系,而环境则是杯子和杯子以外的物质和空间。

按照体系和环境之间物质和能量的交换情况,可将体系分为三类。

(1) 敞开体系:系统与环境之间有物质和能量的交换。

(2) 封闭体系:系统与环境之间有能量交换,但无物质交换。

(3) 隔离体系:也称孤立系统,系统与环境之间既无物质交换,也无能量交换。

最常见的是封闭体系。

(二) 状态与状态函数

状态:体系不再随时间变化的情形。此时体系的性质都有确定的值,如用压强、温度等来描述。若我们研究一杯水,当其状态确定后,可用温度300K、体积100mL描述此状态。

状态函数:描述(规定)体系状态性质的函数(物理量)。如温度、压强、体积、质量、物质的量、密度等都是状态函数。

体系的各种性质并不是孤立的,往往相互关联。如理想气体,只要知道压强、体积、温度、物质的量中任意三个物理量,则第四个性质可以通过理想气体状态方程计算得到,而不需要罗列全部性质。

当体系中任何一个性质发生改变时,体系的状态也随之变化,所以状态是体系热力学性质的综合表现。

状态函数特征:状态一定值一定,殊途同归变化等,周而复始变化零。

(三) 热和功

热和功是体系和环境之间能量传递的两种形式。当体系发生变化时,体系与环境之间因温差传递的能量形式称为热,用符号 Q 表示。它与变化相关联,规定:体系从环境吸热为正。

当体系发生变化时,除热以外的其他能量传递形式统称为功,用符号 W 表示;功有多种形式,化学反应涉及较多的是由于体系体积变化,反抗外力作用而与环境交换的功,称为体积功(又称无用功);其他形式的功统称为非体积功(又称有用功)。同样,功也与变化相关联,规定:环境对体系做功为正。

【思考】 Q 和 W 亦为物理量,它们是不是状态函数?

(四) 热力学第一定律——能量守恒定律

$$\Delta U = Q + W$$

U ——热力学能:在不考虑系统的整体动能和势能的情况下,体系内所有微观粒子的内部能量之和。

热力学第一定律表明体系的热力学能变化量等于体系与环境之间传递的热和功的总和,适用于封闭体系。

在进行计算时,注意 ΔU 、 Q 和 W 的单位要一致。

【例】 计算下列过程中体系热力学能的变化值。

(1) 体系吸收 1kJ 热,并对环境做 500J 的功。

(2) 体系放出 75kJ 热,环境对体系做 45kJ 功。

解:(1) 已知 $Q=1000\text{J}$, $W=-500\text{J}$, 代入 $\Delta U=Q+W$ 式得:

$\Delta U=1000-500=500\text{J}$, 即体系热力学能增加 500J。

(2) 已知 $Q=-75\text{kJ}$, $W=45\text{kJ}$, 代入 $\Delta U=Q+W$ 式得:

$\Delta U=-75+45=-30\text{kJ}$, 即体系热力学能减少 30kJ。

第二节 化学反应的方向

经验表明,自然界中发生的过程都具有一定的方向性。如水往低处流,无外力作用水不会从低处往高处流;一般室温下冰自动融化为水;气体从高压区流向低压区;潮湿空气中铁会生锈等,它们不需外力作用就能自动进行,它们符合能量最低原理。

一、自发过程

一定条件下,无需外力作用能自动进行的过程称为自发过程。
自发过程的特征如下。

(1) 无外力作用,自发过程都可以用来做功。如水从高处往低处流,可推动水轮机发电。

(2) 自发过程具有单向性,其逆过程必为非自发。

(3) 自发过程不受时间约束,“自发”不含“快速”之意。

(4) 自发和非自发过程都是可能进行的。“非自发”不等于“不可能”，非自发借助外力作用是可以发生的。

【问题】 在一定条件下，既可正向进行，又可逆向进行的反应（即可逆反应）方向如何判断？

人们早就注意到，化学反应常伴随能量的吸收或放出，即放热或吸热，多数放热反应为自发过程，说明反应前后体系能量发生变化。例：常温常压下，氢气与氧气反应合成水，放热反应，为自发过程，反之，水分解为非自发。

反应吸热，说明产物的能量比反应物高；若放热，则产物的能量比反应物低。联系能量最低原理，自然过程总是向能量减少的方向进行，故研究反应自发方向，自然要考察反应的热效应。

二、化学反应热效应、反应焓变

化学反应中吸收或放出的能量有多种形式，如热能、光能、电能等。

（一）热效应

一定温度下，只对抗外压作膨胀功时，反应吸收或放出的热量称为热效应（反应热）。影响反应热大小的因素有反应物的组成、状态、质量和反应条件（温度、压强）等。

(1) 恒容热效应 Q_V ：一定温度时，反应在恒定容积下进行的热效应。

恒容条件下， $\Delta V=0$ ，体积功 $W=p\Delta V=0$ ，根据热力学第一定律： $\Delta U=Q+W$

所以， $Q_V=\Delta U$

表明：在恒容条件下，只做体积功，化学反应的热效应等于体系热力学能的变化。

(2) 恒压热 Q_p ：恒温恒压下，反应进行的热效应。

$$Q_p=\Delta H$$

表明：恒压热效应与物质的某种性质变化有关，该性质称为焓 H ，恒压反应的热效应数值上等于反应的焓变（ ΔH ）

【如何理解】 $Q_p=\Delta H$ ？

（二）焓 H 与焓变 ΔH

焓 H 意为物质的一种能量形式，本课程不深究其意义，留待物理化学课程讨论。

热力学上定义焓 H 为 $U+pV$ ，即 $H=U+pV$ （其由来留物理化学课程讨论）

【推导】 设反应为 状态 I (反应物) $\rightleftharpoons$ 状态 II (产物)

性质 $H_1 \quad U_1 \quad p_1 \quad V_1 \quad T_1 \quad H_2 \quad U_2 \quad p_2 \quad V_2 \quad T_2$

恒温恒压下，反应的焓变：

$$\Delta H=H_2+H_1=U_2+p_2V_2-(U_1+p_1V_1)$$

恒压 $p_1=p_2=p$ $\Delta H=U_2+pV_2-(U_1+pV_1)=(U_2-U_1)+p\Delta V$

$\because$ 只做膨胀功， $V_2>V_1$ ，体系对环境做功为负， $\therefore p(V_2-V_1)=-W$

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

对比热力学第一定律 $\Delta U=Q+W$

$\therefore$

$$\Delta H=Q_p$$

意义：恒温恒压下，反应物、产物各自有不同的焓。当反应物的焓比产物的焓高时，由反应物转变为产物，就要释放出那多余的部分（ ΔH ），以热量的形式释放。

$$\begin{array}{lll} \Delta H=H_{\text{产物}}-H_{\text{反应物}} & \Delta H>0 & Q_p>0 \quad \text{吸热} \\ & \Delta H<0 & Q_p<0 \quad \text{放热} \end{array}$$

合成氨反应焓变见图 1-1。

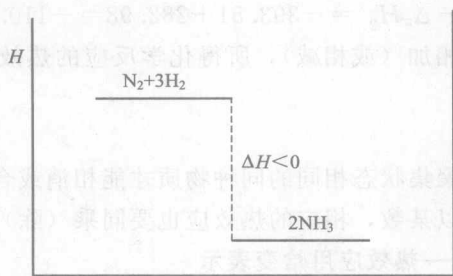


图 1-1 合成氨反应焓变

【注意】 (1) 焓是体系的性质，是状态函数，恒压下 $\Delta H = Q_p$ ，但非体系所含的热量。

(2) 只有在恒压和只做体积功时，反应的 ΔH 才等于 Q_p ，非恒压或体系做非体积功，则 ΔH 不等于 Q_p 。

(3) $\Delta H = Q_p$ ，右边为状态函数的改变量，左边是非状态函数热量，两者在一定条件下数值上相等，并非概念等同。

【思考】 如何计算反应热？

【思路】 若知道 H 、 U ，可计算 Q_p 、 Q_v 。也可利用状态函数特征进行计算。

(三) Hess 定律

关系式 $Q_v = \Delta U$ 和 $\Delta H = Q_p$ 表明，根据状态函数特征，不论反应是一步进行，还是分步完成，只要始终态相同，无论反应的途径如何，反应焓变（热力学能变）不变，因此，反应的热效应只与反应的始终态有关，与变化途径无关。

1840 年，瑞士化学家盖斯 (G. H. Hess) 根据大量实验结果总结出规律：一个化学反应无论是一步完成或是分步完成，其热效应是相同的（即反应一步完成的热效应等于分步进行的各步热效应之和）。称为 Hess 定律。

应用盖斯定律，可以通过代数运算从已知反应的热效应得到难以测定或不能测定的反应热效应。

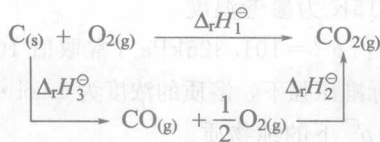
【例 1】 碳燃烧有 CO 和 CO_2 两种产物。当与充足的氧气完全燃烧得到，该反应的热效应通过实验是可以测定的，CO 燃烧反应的热效应也可通过实验测定。而碳不完全燃烧却难以得到纯净的 CO（为 CO 与 CO_2 的混合物），所以直接实验测定该反应的热效应是不可能的。

已知：① $\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})}$ $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = -393.51\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

② $\text{CO}_{(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})}$ $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = -282.98\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

计算反应③ $\text{C}_{(\text{s})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{(\text{g})}$ $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = ?$

解：设计过程：



根据 Hess 定律:

$$\Delta_r H_1^\ominus = \Delta_r H_3^\ominus + \Delta_r H_2^\ominus$$

所以, $\Delta_r H_3^\ominus = \Delta_r H_1^\ominus - \Delta_r H_2^\ominus = -393.51 + 282.98 = -110.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

结论: 多个化学反应式相加 (或相减), 所得化学反应的热效应等于原各反应的热效应之和 (或之差)。

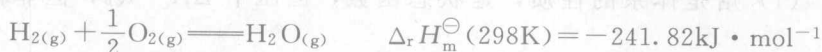
【应用注意】

(1) 条件相同的反应或聚集状态相同的同种物质才能相消或合并。

(2) 反应式乘 (或除) 以某数, 相应的热效应也要同乘 (除) 以该数。

(四) 热化学反应方程——热效应用焓变表示

表示化学反应与其反应的标准摩尔焓变 (热效应) 关系的化学方程式, 叫做热化学反应方程式。例如:



式中, $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 为反应的标准焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 角标 r 表示反应 (reaction); m 表示摩尔 (molar), 即标准状态下的恒压反应热。 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 表明按反应式所表示的那些粒子的特定组合单元进行反应的焓变。

【注意】

(1) 必须正确注明各物质的聚集状态。因为物质的聚集状态不同, 反应的焓变不同。例如:



(2) 正确写出配平的化学反应方程式。同一反应, 化学计量数不同, 反应的焓变不同。例:



(3) 注明反应温度。

【思考】① $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, mol^{-1} 表示什么?

② 对同一反应, 反应式书写不同, $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 值有无变化?

③ $\ominus$ 代表什么?

(五) 标准态 ($\ominus$)——物质状态的参比基准线

某些热力学量 (如热力学能、焓等) 的绝对值是无法确定的, 为了研究需要, 热力学给物质的状态规定了一个参比基准线——标准状态, 简称标准态。它类似于海拔高度的比较基准。

根据 IUPAC 的推荐, 我国国家标准规定: 物质的标准态是在温度和标准压强下, 物质的确切聚集状态, 用 $\ominus$ 表示。

【注意】对温度没有具体规定。不过物质的热力学数据多是在 $T=298.15\text{K}$ 下得到的。本书涉及的热力学数据以 298.15K 为参考温度。

【说明】① 气体的标准态: $p^\ominus = 101.325\text{kPa}$ (常取值 100kPa)。

② 溶液中溶质的标准态: 标准压强下, 溶质的浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $C^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

③ 液体和固体的标准态: $p^\ominus$ 下的纯物质。

【比较】 气体标准态与气体标准状况。

气体标准状况： $T=273.15\text{K}$ ， $p^\ominus=101.325\text{kPa}$ ，对温度有规定。

(六) 化学反应焓变的确定 (标准态)

① 原则：在标准态下，通过实验可以测定某些反应的焓变；利用 Hess 定律代数运算可以计算得到一些反应的焓变。

【问题】 能否通过较少的反应热效应数据，获得任意一个化学反应的热效应？

【分析】 任意化学反应
$$\text{A}_{(\text{g})} + \text{B}_{(\text{g})} = \text{C}_{(\text{g})} + \text{D}_{(\text{g})}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum H_{\text{产物}}^\ominus - \sum H_{\text{反应物}}^\ominus$$

绝对法难确定 $\sum H^\ominus$ ，但可用相对法解决。

② 标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ (为什么建立此概念?)

【定义】 在温度 T 和标准态下，由指定单质生成 1mol 某物质 (以化学式表示) 的焓变，称为该物质的标准生成焓，用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示。

【说明】 指定单质：多为元素的最稳定单质，状态亦指定。例如，下列元素的指定单质为：

氧元素为 $\text{O}_{2(\text{g})}$ ；氮元素为 $\text{N}_{2(\text{g})}$ ；铝元素为 $\text{Al}_{(\text{s})}$ ；钠元素为 $\text{Na}_{(\text{s})}$ ；溴元素为 $\text{Br}_{2(\text{l})}$ ；氯元素为 $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ ；碘元素为 $\text{I}_{2(\text{s})}$ ；碳元素有多种同素异形体——金刚石、石墨、无定形碳等，指定单质为石墨；磷元素亦有多种同素异形体——白磷、红磷和黑磷，指定单质为白磷 $\text{P}_{4(\text{s})}$ 。

生成反应：由指定单质反应生成 1mol 生成物的过程。例如：

$\text{NaCl}_{(\text{s})}$ 生成反应：
$$\text{Na}_{(\text{s})} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(\text{g})} = \text{NaCl}_{(\text{s})}$$

$\text{CO}_{(\text{g})}$ 生成反应：
$$\text{C}_{(\text{石墨})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{(\text{g})}$$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{l})}$ 生成反应：
$$2\text{C}_{(\text{石墨})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{l})}$$

$\text{NaNO}_3_{(\text{s})}$ 生成反应：
$$\text{Na}_{(\text{s})} + \frac{1}{2}\text{N}_{2(\text{g})} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(\text{g})} = \text{NaNO}_3_{(\text{s})}$$

【推论】 指定单质的标准生成焓为零。如： $\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_{2(\text{g})}) = 0$

$\therefore \text{O}_{2(\text{g})}$ 生成反应为
$$\text{O}_{2(\text{g})} = \text{O}_{2(\text{g})}$$

该过程的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 0， $\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_{2(\text{g})}) = \Delta_r H_m^\ominus = 0$

$\therefore$ 指定单质的标准生成焓为零。反过来，通过书附录 1 中 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$ ，可以了解诸元素的指定单质的具体形式。

【问题】 如何由各种物质的标准生成焓得到任意反应的热效应？

【设计】



过程 I：由各指定单质直接生成产物；

过程 II：由各指定单质先生成反应物，然后反应物再转化为产物。

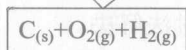
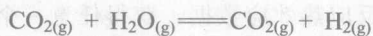
根据 Hess 定律必有：过程 I 热效应 = 过程 II 热效应

整理得：
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum (n_i \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{产物}} - \sum (n_i \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{反应物}}$$

即：化学反应的标准焓变等于产物标准生成焓之和减去反应物标准生成焓之和。式中 n_i 为各物质的化学计量系数。

【例 2】 计算反应 $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$ 在常温常压下的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。查表各物质的标准生成焓数据。

解：



$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_{2, \text{g}}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_{2, \text{g}}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_{, \text{g}}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}_{, \text{g}}) \\ &= -393.5 + 0 + 110.5 + 241.8 = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

此外，还可由其他方法如利用物质的燃烧焓、键能计算反应焓变。本书不做介绍。

三、标准态时反应的方向

多数放热反应属自发过程。如： $3\text{Fe}_{(\text{s})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})}$ $\Delta_r H_m^\ominus = -1118.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

因为放热反应，产物的能量比反应物低。但一定条件下，某些吸热过程也自发进行，例如：

常温常压下反应 $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$ $\Delta_r H_m^\ominus = +19.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，但自发进行。

冰在常温常压下，自动融化为水，该过程吸热。

研究发现，这些吸热过程都有一个共同特点，产物的分子数，特别是气体分子数增多，体系变得更加混乱。即体系的混乱度对过程的方向有影响，无序利于自发。

与焓一样，混乱度也是物质的一个重要性质。那么，如何表征体系混乱度呢？

(一) 熵 S 的初步概念

热力学用熵 S 来表示物质的混乱度，它反映了体系中粒子运动的混乱程度，体系的有序性越高，混乱度越低，熵值越小。反之，熵值越大，混乱度越大，熵值 $S \geq 0$ ，单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

熵与热力学能、焓一样，是体系的一种性质，为状态函数。变化过程中有焓变，也有熵变。

影响物质的熵值有温度、聚集状态、结构等多种因素，一般有如下规律。

① $S_{\text{固体}} < S_{\text{液体}} < S_{\text{气体}}$ ；

② $S_{\text{混合物}} > S_{\text{纯净物}}$ ；

③ S 随温度升高增大。

根据统计理论，德国物理学家普朗克 (M. Planck) 提出：各种纯化学物质的最完整晶体，在 0K 时熵值为零，粒子的热运动完全停止，内部排列达到最有序程度。即 $S_{0\text{K}} = 0$ 。此结论的正确性，已由热化学方法、根据光谱数据及分子结构数据用统计热力学方法计算的结果所证明。

据此，可以确定物质在其他情况下 (任意态) 的熵 S_{TK} 。因为物质的任意态可由 0K 最完整晶体变化而来，该过程的熵变 ΔS 为：