



普通高等教育“十五”国家级规划教材

(高职高专教育)

无机及分析化学

叶芬霞 主编

高等教育出版社



内容提要

本书是普通高等教育“十五”国家级规划教材(高职高专教育),是根据高等工业院校无机化学、分析化学、无机及分析化学教学大纲的基本要求编写而成的。主要内容包括气体及热化学方程式、化学反应速率与化学平衡、原子结构和元素周期表、化学键与物质结构、分析化学概论、酸碱平衡和酸碱滴定法、重量分析法和沉淀滴定法、氧化还原反应和氧化还原滴定法、配位平衡和配位滴定法、吸光光度法、金属元素及非金属元素等。本书将无机及分析化学课程内容合并,两者交叉教学,为学习后继课程及解决生产工艺的实际问题打下基础。本教材以分析方法为系统,介绍无机及分析化学的基本知识、基本概念,综合应用已学过的化学知识,重视基本技能的训练,理论联系实际。另外还有与本教材配套的实验教材。

本书可作为高等职业学校、高等专科学校、成人高校及本科院校举办的二级职业技术学院和民办高校的化工、制药、环境、冶金、轻工、石油等专业的化学教材。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学 / 叶芬霞主编. —北京:高等教育出版社, 2004.3

ISBN 7-04-013896-4

I. 无... II. 叶... III. ①无机化学—高等学校:技术学校—教材 ②分析化学—高等学校:技术学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 001061 号

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-82028899

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 北京市联华印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 20.5
字 数 500 000
插 页 1

版 次 2004 年 3 月第 1 版
印 次 2004 年 3 月第 1 次印刷
定 价 24.30 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

出版说明

为加强高职高专教育的教材建设工作,2000年教育部高等教育司颁发了《关于加强高职高专教育教材建设的若干意见》(教高司[2000]19号),提出了“力争经过5年的努力,编写、出版500本左右高职高专教育规划教材”的目标,并将高职高专教育规划教材的建设工作分为两步实施:先用2至3年时间,在继承原有教材建设成果的基础上,充分汲取近年来高职高专院校在探索培养高等技术应用性专门人才和教材建设方面取得的成功经验,解决好高职高专教育教材的有无问题;然后,再用2至3年的时间,在实施《新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划》立项研究的基础上,推出一批特色鲜明的高质量的高职高专教育教材。根据这一精神,有关院校和出版社从2000年秋季开始,积极组织编写和出版了一批“教育部高职高专规划教材”。这些高职高专规划教材是依据1999年教育部组织制定的《高职高专教育基础课程教学基本要求》(草案)和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》(草案)编写的,随着这些教材的陆续出版,基本上解决了高职高专教材的有无问题,完成了教育部高职高专规划教材建设工作的第一步。

2002年教育部确定了普通高等教育“十五”国家级教材规划选题,将高职高专教育规划教材纳入其中。“十五”国家级规划教材的建设将以“实施精品战略,抓好重点规划”为指导方针,重点抓好公共基础课、专业基础课和专业主干课教材的建设,特别要注意选择一部分原来基础较好的优秀教材进行修订使其逐步形成精品教材;同时还要扩大教材品种,实现教材系列配套,并处理好教材的统一性与多样化、基本教材与辅助教材、文字教材与软件教材的关系,在此基础上形成特色鲜明、一纲多本、优化配套的高职高专教育教材体系。

普通高等教育“十五”国家级规划教材(高职高专教育)适用于高等职业学校、高等专科学校、成人高校及本科院校举办的二级职业技术学院、继续教育学院和民办高校使用。

教育部高等教育司

2002年11月30日

前 言

本书是普通高等教育“十五”国家级规划教材,是为高职高专类院校无机及分析化学课程的教学需要而编写的。本书适用于化工、制药、环境、冶金、轻工、石油等有关专业的教学,也可供农林、医学、食品等专业的师生参考。

无机化学和分析化学是以上有关专业的两门基础课程,内容非常广泛,但相当一部分有交叉和重复。在当前我国高等院校尤其是高职高专类院校相关专业的化学基础课加强学生实验技能的训练,理论课课时有所缩减的情况下,迫切需要适应目前高职高专类院校教学实际并符合教学大纲的教材。为此我们将上述两课程结合在一起,删除重复内容,按教学学时数 90 学时编写了本书。在选材上,本书理论联系实际,重视基本原理、基本知识和基本操作技能的培养。在叙述上,简明扼要,注意启发性。通过本课程的学习,可以培养学生严谨的科学态度,并为学习后继课程和进行专业工作奠定良好的无机及分析化学基础。

本书在阐明化学的基本原理(化学热力学、化学平衡、化学动力学、物质结构、物质性质)的基础上,论述了滴定分析、吸光光度分析等基本分析方法。考虑到高职高专院校的特点,删除了一些本科教材中过于深奥的理论,增加了一些实际应用方面的内容。各类滴定分析都有相似之处,也各有其特点,所以编写时采用深入讲透酸碱滴定法,再以举一反三的方法指导其他各滴定法的学习,从而避免了繁琐的赘述。编者在避免重复的同时,还力求内容不脱节,强调概念准确,重在对化学知识的掌握,避免不必要的推导和证明,同时尽量拓宽本书覆盖的知识面。全书的计量单位采用国家标准(GB3102.8—93)所规定的符号与单位。

本教材是在教学改革中产生的,经过了本校化工类专业学生的几年试用,受到师生的欢迎。编者力求使本书具有较高的科学性和系统性,同时又不乏鲜明的时代性和与实际生活紧密联系的趣味性,并能反映科学新进展。但由于编者水平有限,书中不妥甚至错误之处敬请读者不吝批评指正。

本书由叶芬霞主编,参加编写的有蒋岚(2、3、4 章)、傅志强(1、8、9 章)、李颖(11、12 章)、叶芬霞(5、6、7、10 章)。全书由参编者互阅、讨论、修改,叶芬霞通读、统稿后定稿。

全书由张孙玮教授精心审阅并提出宝贵的修改意见,在此表示衷心感谢。同时感谢宁波高等专科学校教务处、化工系等领导和同事的热情关心与支持。

编 者
2003 年 5 月

目 录

第一章 气体及热化学方程式	1	第五章 分析化学概论	82
1.1 气体	1	5.1 分析化学概论	82
1.2 化学反应中的能量关系	4	5.2 定量分析的误差	83
思考题	10	5.3 滴定分析法	89
习题	10	思考题	92
第二章 化学反应速率与化学平衡	12	习题	93
2.1 化学反应速率	12	第六章 酸碱平衡和酸碱滴定法	94
2.2 化学反应速率理论简介	14	6.1 酸碱理论	94
2.3 影响化学反应速率的主要 因素	16	6.2 弱电解质的解离平衡和强 电解质溶液	96
2.4 化学平衡	19	6.3 溶液的酸碱性	104
2.5 化学平衡的移动	25	6.4 酸碱指示剂	113
2.6 反应速率与化学平衡的综 合应用	28	6.5 酸碱滴定曲线及指示剂选择	117
思考题	30	6.6 酸碱滴定法的应用	125
习题	32	思考题	129
第三章 原子结构和元素周期表	34	习题	130
3.1 原子核外电子的运动状态	34	第七章 重量分析法和沉淀滴定法	132
3.2 原子核外电子排布与元素 周期律	39	7.1 溶度积原理	132
3.3 元素性质的周期性	47	7.2 溶度积规则及其应用	134
思考题	53	7.3 重量分析法简述	140
习题	54	7.4 影响沉淀纯度的因素和沉 淀条件的选择	142
第四章 化学键与物质结构	57	7.5 沉淀滴定法	146
4.1 离子键	57	思考题	151
4.2 共价键理论	59	习题	152
4.3 杂化轨道理论与分子的几 何构型	64	第八章 氧化还原反应和氧化还原 滴定法	154
4.4 分子间力和氢键	67	8.1 氧化还原反应的基本概念	154
4.5 晶体结构	72	8.2 氧化还原反应方程式的配平	155
思考题	78	8.3 电极电势	158
习题	80	8.4 电极电势的应用	167
		8.5 条件电极电势	171

8.6 氧化还原滴定法	175	第十一章 金属元素	234
8.7 常用的氧化还原滴定法	181	11.1 s 区元素	234
思考题	185	11.2 ds 区元素	240
习题	186	11.3 d 区元素	249
第九章 配位平衡和配位滴定法	188	思考题	260
9.1 配合物的组成和命名	188	习题	262
9.2 配合物的价键理论	191	第十二章 非金属元素	265
9.3 配位平衡	193	12.1 卤族元素	265
9.4 EDTA 及其与金属离子 的配合物	199	12.2 氧族元素	272
9.5 副反应系数和条件稳定常数	201	12.3 氮族元素	279
9.6 配位滴定的基本原理	205	12.4 碳族元素	289
9.7 金属指示剂	207	12.5 硼族元素	295
9.8 提高配位滴定选择性的方法	211	思考题	299
9.9 配位滴定方式及应用	213	习题	300
9.10 配位化合物的一些应用	216	附录	303
思考题	217	附录 1 本书所使用的一些常用量 的符号与名称	303
习题	218	附录 2 一些物质的标准热力学 常数(298.15 K)	303
第十章 吸光光度法	220	附录 3 一些弱酸、弱碱在水中的解 离平衡常数(298.15 K)	307
10.1 吸光光度法的特点	220	附录 4 常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}^{\ominus}$ (298.15 K)	308
10.2 吸光光度法的原理	221	附录 5 常用缓冲溶液的 pH 范围	310
10.3 显色反应和显色条件的选择	224	附录 6 标准电极电势(298.15 K)	311
10.4 测量条件的选择	226	附录 7 一些氧化还原电对的条件 电极电势	315
10.5 目视比色法和光度计的 基本部件	227	元素周期表	
10.6 吸光光度法的应用	231		
思考题	232		
习题	233		

第一章 气体及热化学方程式

在常温下,物质通常以三种不同的聚集状态存在,即气体(gas)、液体(liquid)和固体(solid)。物质的每一种聚集状态有各自的特征。在这一章我们主要介绍气体。

1.1 气 体

气体是物质存在的一种形态,没有固定的形状和体积,能自发地充满任何容器。气体分子间的距离较大,所以容易压缩。气体的体积不仅受压力影响,同时还与温度、气体的物质的量有关。通常用气体状态方程式来反映这四个物理量之间的关系。

1. 理想气体状态方程

在压力不太高和温度不太低时,气体的体积、压力和温度之间具有下列关系:

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

式中: p ——压力, Pa;

V ——体积, m^3 ;

n ——物质的量, mol;

T ——热力学温度, K;

R ——摩尔气体常数, 又称气体常数。

该式称为理想气体状态方程式。我们把在任何压力和温度下都能严格地遵守有关气体基本定律的气体称为理想气体。理想气体状态方程式表明了气体的 p 、 V 、 T 、 n 四个量之间的关系, 一旦任意给定了其中三个量, 则第四个量就不能是任意的, 而只能取按式(1-1)决定的惟一的数值。

物质的量 n 与质量 m 、摩尔质量 M 的关系为

$$n = \frac{m}{M}$$

则式(1-1)可变换成

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-2)$$

结合密度的定义 $\rho = m/V$, 则式(1-1)可以变换为

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (1-3)$$

它反映了理想气体密度随 T 、 p 变化的规律。

在标准状况下, 1 mol 气体的体积 $V_m = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 代入式(1-1)得

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K}) \\ &= 8.314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

R 的数值与气体的种类无关, 所以也称通用气体常数。

例 1-1: 一个体积为 40.0 dm^3 的氮气钢瓶, 在 25°C 时, 使用前压力为 12.5 MPa 。求钢瓶压力降为 10.0 MPa 时所用去的氮气质量。

解: 使用前钢瓶中 N_2 的物质的量为

$$n_1 = \frac{p_1 V}{RT} = \frac{12.5 \times 10^6 \times 40.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times (273.15 + 25)} = 202 \text{ mol}$$

使用后钢瓶中 N_2 的物质的量为

$$n_2 = \frac{p_2 V}{RT} = \frac{10.0 \times 10^6 \times 40.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times (273.15 + 25)} = 161 \text{ mol}$$

则所用的氮气质量为

$$m = (n_1 - n_2) M = (202 - 161) \times 28.0 = 1.1 \times 10^3 \text{ g} = 1.1 \text{ kg}$$

理想气体实际上是一个科学的抽象的概念, 客观上并不存在理想气体, 它只能看作是实际气体在压力很低时的一种极限情况。从微观的角度看, 理想气体的模型把气体分子看作本身无体积且分子间无作用力。当压力很低时, 实际气体体积中所含气体分子的数目很少, 分子间距离很大, 彼此的引力可忽略不计, 实际气体就接近理想气体。由于理想气体反映了实际气体在低压下的共性, 所遵循的规律及表示这些规律的数学公式都比较简单, 且容易获得, 所以引入理想气体这样一个概念非常重要。

在常温常压下, 一般的实际气体可用理想气体状态方程式(1-1)进行计算。在低温或高压时, 由于实际气体与理想气体有较大差别, 将式(1-1)加以修正就行了。用这种方法来解决实际气体的问题要简单得多。

2. 道尔顿分压定律

在生产和科学实验中, 实际遇到的气体, 大多数是由几种气体组成的气体混合物。如果混合气体的各组分之间不发生化学反应, 则在高温低压下, 可将其看作理想气体混合物。混合后的气体作为一个整体, 仍符合理想气体定律。

气体具有扩散性。在混合气体中, 每一组分气体总是均匀地充满整个容器, 对容器内壁产生压力, 并且互不干扰, 就如各自单独存在一样。在相同温度下, 各组分气体占有与混合气体相同

体积时,所产生的压力叫做该气体的分压。1801年,英国科学家道尔顿(J. Dalton)从大量实验中总结出组分气体的分压与混合气体总压之间的关系,这就是著名的道尔顿分压定律。分压定律有如下两种表示形式。

第一种表示形式为:混合气体中各组分气体的分压之和等于该混合气体的总压力。例如,混合气体由C和D两组分组成,则分压定律可表示为

$$p_{\text{总}} = p(\text{C}) + p(\text{D}) \quad (1-4)$$

式中: $p(\text{C})$ 、 $p(\text{D})$ ——分别为C、D两种气体的分压。

第二种表示形式为:混合气体中组分*i*的分压*p*等于总压 $p_{\text{总}}$ 乘以气体*i*的摩尔分数 x_i 。

$$p_i = p_{\text{总}} \cdot x_i \quad (1-5)$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}}$$

摩尔分数 x_i 是指某气体的物质的量(n_i)与混合气体的物质的量($n_{\text{总}}$)之比。

由于用压力表测量混合气体的压力得到的是总压,而组分气体的分压一般是通过对混合气体进行分析,测出各组分气体的体积分数($V_i/V_{\text{总}}$)再计算得到, V_i 和 $V_{\text{总}}$ 分别表示组分*i*的分体积和混合气体的总体积。所谓分体积是指组分气体在保持混合气体的温度、压力下,单独存在时所占有的体积。例如,将各为101.3 kPa的1 L N_2 和3 L H_2 混合,欲使混合气体的总压力与原来各气体的压力相同,即为101.3 kPa,那么混合气体的总体积必为4 L,而 N_2 的分体积为1 L, H_2 的分体积为3 L。

因为在相同的温度和压力下,气体的体积与其物质的量*n*成正比,所以在混合气体中,组分*i*的摩尔分数 x_i 等于其体积分数 $V_i/V_{\text{总}}$,由此可得

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} = x_i \quad (1-6)$$

由式(1-6)可知,混合气体中某组分气体的分压等于总压乘以该气体的体积分数。

例 1-2: 25℃时,装有0.3 MPa O_2 的体积为1 L的容器与装有0.06 MPa N_2 的体积为2 L的容器用旋塞连接。打开旋塞,待两气体混合后,计算:

(1) O_2 、 N_2 的物质的量。

(2) O_2 、 N_2 的分压力。

(3) 混合气体的总压力。

(4) O_2 、 N_2 的分体积。

解: (1) 混合前后气体物质的量没有发生变化:

$$n(\text{O}_2) = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{0.3 \times 10^3 \times 1}{8.314 \times (25 + 273)} = 0.12 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{p_2 V_2}{RT} = \frac{0.06 \times 10^3 \times 2}{8.314 \times (25 + 273)} = 0.048 \text{ mol}$$

(2) O_2 、 N_2 的分压是它们各自单独占有3 L时所产生的压力。当 O_2 由1 L增加到3 L时:

$$p(\text{O}_2) = \frac{p_1 V_1}{V} = \frac{0.3 \times 1}{3} = 0.1 \text{ MPa}$$

当 N_2 由 2 dm^3 增加 3 dm^3 到时:

$$p(\text{N}_2) = \frac{p_2 V_2}{V} = \frac{0.06 \times 2}{3} = 0.04 \text{ MPa}$$

(3) 混合气体总压力:

$$p_{\text{总}} = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) = 0.1 + 0.04 = 0.14 \text{ MPa}$$

(4) O_2 、 N_2 的分体积:

$$V(\text{O}_2) = V_{\text{总}} \times \frac{p(\text{O}_2)}{p_{\text{总}}} = 3 \times \frac{0.1}{0.14} = 2.14 \text{ L}$$

$$V(\text{N}_2) = V_{\text{总}} \times \frac{p(\text{N}_2)}{p_{\text{总}}} = 3 \times \frac{0.04}{0.14} = 0.86 \text{ L}$$

1.2 化学反应中的能量关系

一、概念和术语

1. 体系和环境

化学反应总是伴随着各种形式的能量变化,我们在研究化学反应中的能量关系时,常常需要把研究的对象与周围其他部分划分开来,作为研究对象的这部分,就称为体系(system),把体系以外的跟体系密切相关的部分叫做环境(surrounding)。例如研究溶液中的反应,溶液就是我们研究的体系,而盛溶液的烧杯,溶液上方的空气等都是环境。按照体系和环境之间物质和能量的交换情况不同,可以将体系分为以下三类:

敞开体系:这种体系和环境之间,既有物质交换,又有能量交换。

封闭体系:这种体系和环境之间,没有物质交换,只有能量交换。

孤立体系:这种体系和环境之间,既没有物质交换,也没有能量交换。

例如在一个敞口的广口瓶中盛水,盛水的广口瓶即为一个敞开体系,因为瓶内外既有热量的交换,又有瓶中水汽的蒸发和瓶外空气的溶解。如在此广口瓶上盖上瓶塞,这样瓶内外只有热量的交换而无物质的交换,这时成为一个封闭体系。如将上述广口瓶换为带盖的杜瓦瓶(能绝热),由于瓶内外既无物质交换又无热量交换,而构成一个孤立体系。

2. 过程和途径

体系的状态发生变化时,状态变化的经过称为过程(process)。如果体系的状态是在温度恒定的条件下发生变化,则此变化称为“定温过程”;同理,在压力或体积恒定的条件下,体系的状态

发生了变化,则称“定压过程”或“定容过程”。如果状态发生变化时,体系和环境没有热交换,则称“绝热过程”。

体系由一始态变到另一终态,可以经由不同的方式。这种由同一始态变到同一终态的不同方式就称不同的途径(path),因此可以把体系状态变化的具体方式称为途径。

3. 状态和状态函数

一个体系的状态可由它的一系列物理量来确定,例如气体的状态可由压力、体积、温度及各组分的物质的量等参数来决定。当这些物理量都有确定值时,体系就处在一定的热力学状态,所以,状态(state)是体系一切宏观性质的综合,而这些确定体系状态性质的物理量称为状态函数(state function)。

状态函数的一个重要性质,就是它们的数值大小只与体系所处的状态有关。也就是说,在体系从一种状态变化到另一种状态时,状态函数的增量只与体系的始态和终态有关,而与完成这个变化所经历的途径无关。例如,一种气体的温度由始态的 25℃ 变到终态的 50℃,它变化的途径不论是先从 25℃ 降温到 0℃,再升到 50℃,或是从 25℃ 直接升温到 50℃,状态函数的增量 ΔT 只由体系的终态(50℃)和始态(25℃)所决定,其结果都是相同的。

体系各个状态函数之间是相互制约的,若确定了其中的几个,其余的就随之而定。例如对于气体,如果知道了压力、温度、体积、物质的量这四个状态函数中的任意三个,就能用状态方程式确定第四个状态函数。

4. 热和功

当体系和环境之间存在着温度差时,两者之间就会发生能量的交换,热会自动地从高温的一方方向低温的一方传递,直到温度相等建立起热平衡为止。热(heat)用符号 Q 表示。溶解过程中与环境交换的热称为溶解热;化学反应过程中与环境交换的热称为反应热。热力学上规定:体系吸热, Q 为正值;体系放热, Q 为负值。

除了热以外,我们把其他各种被传递的能量都称为功(work),如由于体系体积变化反抗外力作用而对环境做的体积功,还有表面功、电功等。“功”用符号 W 表示。本章只考虑体积功。热力学上规定:体系对环境做功, W 为负值;环境对体系做功, W 为正值。

热和功是能量传递的两种形式,它们与变化的途径有关。当体系变化的始、终态确定后, Q 和 W 随着途径不同而不同,只有指明途径才能计算过程的热和功,所以热和功都不是状态函数。

5. 热力学能

热力学能(thermodynamic energy)又称内能,是体系中一切形式能量的总和。它包括体系中原子、分子或离子的动能(平动能、转动能、电子运动能等),各种粒子间吸引和排斥所产生的势能,以及化学键能、核能等。

热力学能以符号 U 表示,具有能量单位。它仅决定于体系的状态,在一定状态下有一定的数值,所以热力学能是状态函数。当体系从一种状态变化到另一种状态时,热力学能的增量 ΔU 只与体系的始态和终态有关而与变化的途径无关。

由于物质结构的复杂性和内部相互作用的多样性,尚不能确定热力学能的绝对值。实际应用中只要知道热力学能的变化值就足够了。根据能量守恒与转化定律,体系热力学能的变化可以由体系与环境之间交换的热和功的数值来确定。

二、化学反应中的能量变化

1. 定压反应热、焓和焓变

大多数的化学反应都是在定压条件下进行的,例如在化学实验中,许多化学反应都是在敞口容器中进行,反应是在与大气接触的情况下发生。因此,体系的最终压力必等于大气压力。由于大气压力变化比较微小,在一段时间内可以看作不变,所以反应可以看作是在定压下进行,因此讨论定压反应热效应具有实际意义。在定压下进行的化学反应,如有体积变化时,则要做体积功。功可以有二种:一是体积功,另一是非体积功(如表面功、电功等)。在定压下进行的化学反应,一般只做体积功,则

$$W = p\Delta V$$

这样,按热力学第一定律,在定压下进行的化学反应的热力学能变化为

$$\Delta U = Q_p + W = Q_p - p\Delta V \quad (1-7)$$

则

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

式中 U 、 p 、 V 都是状态函数,它们的组合 $(U + pV)$ 必须具有状态函数的性质。热力学上定义 $H = U + pV$, 取名为焓(enthalpy),即以 H 表示。这样得出

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-8)$$

ΔH 为体系的焓变(chang of enthalpy),具有能量单位。即温度一定时,在定压下,只做体积功时,体系的化学反应热效应 Q_p 在数值上等于体系的焓变。因而焓可以认为是物质的热含量,即物质内部可以转变为热的能量。

焓像热力学能那样,不能确定其绝对值,在实际应用中涉及的都是焓变 ΔH 。

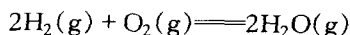
通常规定放热反应的 $\Delta H < 0$, 吸热反应的 $\Delta H > 0$ 。从 $Q_p = \Delta H$, 可由热力学第一定律 $\Delta U = Q_p - p\Delta V$ 得到

$$\Delta H - \Delta U = p\Delta V \quad (1-9)$$

由此可知,定压下 $\Delta H - \Delta U$, 就是体系经由定压过程发生变化时所做的体积功。对始态和终态都是液体或固体的变化来说,统计体积变化 ΔV 不大,可以忽略不计。这样得到

$$\Delta H \approx \Delta U \quad (1-10)$$

对于有气体参加的反应,如



假定反应物和生成物都具有理想气体的性质,则

$$p\Delta V = p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT = \Delta nRT$$

反应前后,气体的物质的量改变为 Δn , 它等于气体生成物的物质的量总和减去气体反应物

的物质的量总和。在上述反应中, $\Delta n = 2 - (1 + 2) = -1$, 当 $T = 298.15 \text{ K}$ 时,

$$p\Delta V = \Delta nRT = -1 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15 = -2.479 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由此可见,即使在有气体参加的反应中, $p\Delta V$ 与 ΔH 相比也只是一个较小的值。因此,在一般情况下,可认为

$$\Delta H \approx \Delta U$$

2. 热化学方程式

表示化学反应及其热效应关系的化学方程式,叫做热化学方程式。如:



该式表明,温度为 298.15 K , 诸气体压力均为标准压力 $p^\ominus(100 \text{ kPa})$ 时,在定压条件下(大多数反应都是在定压条件下进行的),消耗 $2 \text{ mol H}_2(\text{g})$ 和 $1 \text{ mol O}_2(\text{g})$,生成 $2 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$ 所放出的热量为 483.64 kJ 。

因为反应热效应与许多因素有关,正确地写出热化学方程式必须注意以下几点:

(1) 因反应热效应的数值与温度、压力有关,在热化学方程式中必须注明反应条件。

在同一温度下,物质的性质常随压力而变,热力学中规定了物质的标准状态:气态物质的标准状态是压力为 100 kPa 的理想气体。液态或固态物质的标准状态是在 100 kPa 压力下,其相应的最稳定的纯净物。对于溶液来说,溶质的标准状态是它的质量摩尔浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,实际应用中,稀溶液常近似用溶质的物质的量浓度 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,压力为标准压力 100 kPa ;把稀溶液的溶剂看作纯物质,其标准状态是标准压力下的纯液体。诸物质处于标准状态时的反应焓变,称为标准焓变,以 $\Delta H^\ominus$ 表示。上例的焓变就是标准焓变。

温度若不注明,温度通常指 298.15 K 。

(2) 必须注明反应物与生成物的聚集状态(通常用 g 表示气态, l 表示液态, s 表示固态)。如上述反应生成物的是 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,而不是 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,则放出的热量就会多些,因为水的汽化要吸收一定热量。

(3) 焓变必须和一个化学反应方程式相对应。

3. 生成焓

生成焓又称为生成热,它是反应热的一种。在热化学中,体系的标准状态是指压力为 100 kPa ,温度可以任意选定,通常选定在 298.15 K 。在标准状态下,由元素的最稳定单质化合生成 1 mol 纯化合物时的反应焓变叫做该化合物的标准摩尔生成焓,用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示,本书按习惯简写为标准生成焓 $\Delta_f H^\ominus$ 。如果温度不是 298.15 K ,则需要在下标处注明温度,符号为 $\Delta_f H_T$, T 是实际反应温度。可以看到,热力学中的标准状态是指标准压力条件,温度由实际反应而定。在化学手册中查到的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的数据常是 298.15 K 时的标准生成焓。由上所述,我们必须注意勿与 1.1 节中气体的标准状况相混淆。

根据上述定义,稳定单质的标准生成焓为零。应该指出,当一种元素有两种或两种以上单质时,只有一种是最稳定的。从书后标准生成焓附录中可以看到,碳的两种同素异形体石墨和金刚石,其中石墨是碳的稳定单质,它的标准生成焓为零。由稳定单质转变为其他形式单质时,也有焓变:



生成焓是热化学计算中非常重要的数据,通过比较相同类型化合物的生成焓数据,可以判断这些化合物的相对稳定性。例如, Ag_2O 与 Na_2O 相比较,因 Ag_2O 生成时放出热量少,因而比较不稳定(见表 1-1)。

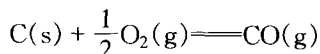
表 1-1 Ag_2O 、 Na_2O 生成焓的比较

物 质	$\Delta_f H^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	稳 定 性
Ag_2O	-31.1	300 ℃ 以上分解
Na_2O	-414.2	加热不分解

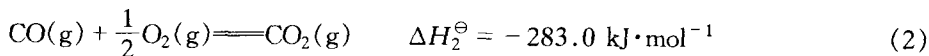
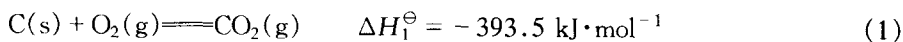
4. 盖斯定律

俄国化学家盖斯根据他对反应热效应实验测量的结果分析,于 1840 年总结出一条定律:在定压下,反应热效应只与反应物和生成物的始态和终态(温度、物质的聚集状态和物质的量)有关而与变化的途径无关。这个定律叫盖斯定律。

根据这个定律,我们可以计算出一些不能用实验方法直接测定的热效应。例如,在煤气生产中,我们需要知道下列反应在定温定压下(298K, 100 kPa)的热效应:



上述反应的热效应不能用实验直接测定。但是, C 燃烧生成 CO_2 的热效应和 CO 燃烧生成 CO_2 的热效应是已知的:



可以设想,生成 CO_2 的途径,即从始态($\text{C} + \text{O}_2$)、终态(CO_2)的途径有两条,如图 1-1 所示。第一条途径是一步完成的,以(1)表示;第二条途径分两步完成,即是由碳和氧气生成 CO,再由 CO 和氧气生成 CO_2 ,分别以(3)和(2)表示。

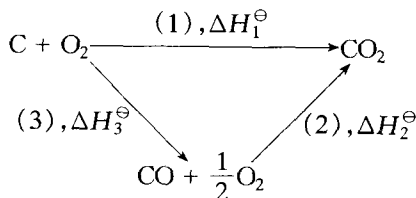
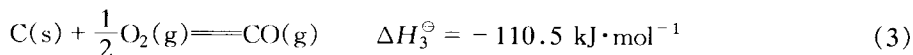


图 1-1 $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ 的反应途径

根据盖斯定律, $\Delta H_1^\ominus = \Delta H_2^\ominus + \Delta H_3^\ominus$, 则

$$\Delta H_3^\ominus = \Delta H_1^\ominus - \Delta H_2^\ominus = -393.5 - (-283.0) = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由此求出反应(3)的热效应为 -110.5 kJ 。即



实际上,根据盖斯定律,可以把热化学方程式像代数方程式那样进行运算。方程式相加(或相减),其热效应的数值也相加(或相减)。例如,在上例中式(1)减去式(2)即得式(3)。即反应式(3) = (1) - (2),则热效应 $\Delta H_3^\ominus = \Delta H_1^\ominus - \Delta H_2^\ominus$ 。

盖斯定律的实质是焓为状态函数,焓变与途径无关。

5. 由标准生成焓计算化学反应热效应

盖斯定律的重要用途就是利用化合物的标准生成焓,来计算各种化学反应的热效应。因为在任何反应中,反应物和生成物所含有的原子的种类和个数总是相同的(质量守恒定律),用相同种类和数量的单质既可以组成全部反应物,也可以组成全部生成物。如果分别知道了反应物和生成物的生成焓,即可求出反应的热效应。现以氨的氧化反应为例说明。

例 1-3:由热力学数据表中查得:

$$\Delta_f H^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) = -46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{NO}, \text{g}) = 90.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算氨的氧化反应 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准反应热(即标准焓变) $\Delta H^\ominus(298 \text{ K})$ 。

解:反应物和生成物都可以看作是由 $2 \text{ mol N}_2, 6 \text{ mol H}_2, 5 \text{ mol O}_2$ 反应生成的,以单质为始态,以生成物为终态,反应物为中间状态,可得关系图 1-2。

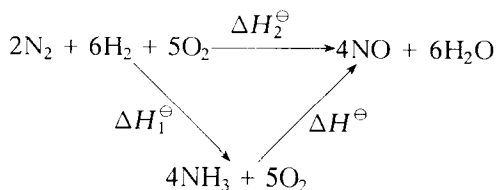


图 1-2 氨氧化反应关系图

反应物标准生成焓的总和:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_1^\ominus &= 4\Delta_f H^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) + 5\Delta_f H^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = 4 \times (-46.11) + 5 \times 0 \\
 &= -184.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

生成物标准生成焓的总和:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_2^\ominus &= 4\Delta_f H^\ominus(\text{NO}, \text{g}) + 6\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 4 \times 90.25 + 6 \times (-241.82) \\
 &= -1089.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

根据盖斯定律:

$$\Delta H_1^\ominus + \Delta H^\ominus = \Delta H_2^\ominus$$

$$\Delta H^\ominus = \Delta H_2^\ominus - \Delta H_1^\ominus = -1089.92 - (-184.44) = -905.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由上述例子可知,在相同温度和压力下,标准反应热等于生成物的标准生成焓总和减去反应物的标准生成焓总和。

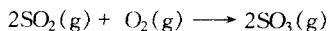
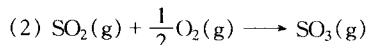
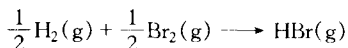
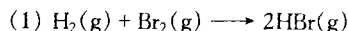
$$\Delta H^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H^\ominus_{(\text{生成物})} - \sum \nu_i \Delta_f H^\ominus_{(\text{反应物})} \quad (1-11)$$

式中 ν_i 为生成物和反应物的化学计量数。

思考题

1. 为什么在海拔高处煮食物要用较长时间?
2. 理想气体和实际气体的主要区别是什么?
3. 什么是理想气体状态方程?使用该方程的条件是什么?引入理想气体状态方程,对于处理实际气体问题有何意义?

4. 为什么将气体引入任何大小的容器中,气体会自动扩散至充满整个容器?
5. 为什么人体发烧时,在皮肤上搽酒精后,会感到凉爽?
6. 为什么丙烷钢瓶在丙烷几乎用完以前总是保持恒压?
7. 何为盖斯定律?
8. 何为热化学标准状态?为什么要提出热化学标准状态的概念?
9. 判断下列两组反应,在 298 K 和标准压力下的定压反应热是否相同,并说明理由。



10. 判断下列说法是否正确:

- (1) 单质的标准生成焓都为零。
- (2) 反应的热效应就是反应的焓变。

习题

1. 计算在 15 °C 和 97 kPa 压力下, 15 g 氮气所占有的体积。
2. 在 20 °C 和 97 kPa 压力下, 0.842 g 某气体的体积是 0.400 L, 该气体的摩尔质量是多少?
3. 在 100 kPa 和 100 °C 混合 0.300 L 氢气 0.100 L 氧气, 然后使之爆炸。如果爆炸后压力和温度不变, 则混合气体的体积是多少?
4. 在 25 °C 时, 初始压力相同的 5.0 L 氮气和 15 L 氧气压缩到体积为 10.0 L 的真空容器中, 混合气体的总压力是 150 kPa。试求:
 - (1) 两种气体的初始压力;
 - (2) 混合气体中氮和氧的分压;
 - (3) 如果把温度升到 210 °C, 容器的总压力。

5. 0 °C 时将同一初压的 4.0 L N_2 和 1.0 L O_2 压缩到一个体积为 2.0 L 的真空容器中,混合气体的总压力为 253 kPa。试求:

- (1) 两种气体的初压;
- (2) 混合气体中各组分气体的分压;
- (3) 各气体的物质的量。

6. 容器内装有温度为 37 °C, 压力为 1 MPa 的氧气 100 g, 由于容器漏气, 经过若干时间后, 压力降到原来的一半, 温度降到 27 °C。试计算:

- (1) 容器的体积为多少?
- (2) 漏出氧气多少克?

7. 在 25 °C 时, 将电解水所得的氢和氧混合气体 54.0 g, 注入 60.0 L 的真空容器内, 问氢气和氧气的分压为多少?

8. 将压力为 100 kPa 的氢气 150 mL, 压力为 50 kPa 的氧气 75 mL 和压力 30 kPa 的氮气 50 mL 压入 250 mL 的真空瓶内。试求:

- (1) 混合物中各气体的分压;
- (2) 混合气体的总压;
- (3) 各气体的摩尔分数。

9. 人在呼吸时呼出气体的组成与吸入空气的组成不同。在 36.8 °C 与 101 kPa 时, 某典型的呼出气体的体积组成为: N_2 75.1%, O_2 15.2%, CO_2 5.9%。求:

- (1) 呼出气体的平均摩尔质量;
- (2) CO_2 的分压力。

10. 已知在 25 °C 及 101 kPa 压力下, 含有 N_2 和 H_2 的混合气体的密度为 $0.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 N_2 和 H_2 的分压及体积分数是多少?

11. 乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的燃烧反应为: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。利用附录提供的数据, 计算 298 K 时 92 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 完全燃烧放出的热量。

12. 有下面几个反应:

- (1) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (2) $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (3) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HF}(\text{g})$

试分别计算各反应在 25 °C 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。