

无机化学

学习指导

司学芝 刘捷 主编



黄河水利出版社

无机化学学习指导

司学芝 刘捷 主编

黄河水利出版社

内 容 提 要

本书是学习无机化学的指导书。全书共分 18 章,前 8 章是基础理论部分(包括化学原理和结构化学等内容),其余章节是元素化学部分。每章由学习要求、学习指导与内容总结、问题解答与例题分析、自测题 4 部分组成。本书还编写了 3 套无机化学水平测试题和 2 套硕士研究生入学考试无机化学模拟试卷,书后附有各章部分自测题参考答案。本书旨在帮助学生正确理解和掌握无机化学的基本概念、理论和方法,培养其应用无机化学知识和解决实际问题的能力。

本书可作为工院校大学一年级大多数专业的学生学习无机化学的参考书,也适用于综合性大学、师范院校化学系的学生,又可供化学专业的教师以及学习普通化学的学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学学习指导 / 司学芝, 刘捷主编. — 郑州:
黄河水利出版社, 2006.10
ISBN 7-80734-160-2

I. 无… II. ①司… ②刘… III. 无机化学—高等学校—
教学参考资料 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 138384 号

出版社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市金水路 11 号 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371-66026940 传真:0371-66022620

E-mail:hhsicbs@126.com

承印单位:黄河水利委员会印刷厂

开本:787 mm × 960 mm 1 / 16

印张:20.5

字数:402 千字

印数:1—3 000

版次:2006 年 10 月第 1 版

印次:2006 年 10 月第 1 次印刷

书号:ISBN 7-80734-160-2 / O · 19

定价:22.00 元

前 言

《无机化学学习指导》是根据高等工科院校本科无机化学课程基本要求以及大学一年级学生特点而编写的。

无机化学作为工科院校大多数专业的一门重要基础课,其内容不仅体现无机化学课程的基本理论和知识,而且作为大学化学教育的主要内容,还必须体现能力培养和素质教育,即要提供一种科学的思维方式。但是目前的无机化学授课学时偏紧,教学任务较重,而教学对象又是刚步入大学一年级的学生,这些学生从学习方法上还没有摆脱中学的学习模式。面对这些情况,尽管教师在教学过程中花费了很大精力,但大多数学生仍感到无机化学内容多、乱、不好记忆,难以从整体上把握无机化学的理论和方法,常出现一些概念上的混淆。基于上述情况,编写这本《无机化学学习指导》,目的是帮助学生深刻理解无机化学课程的重点内容,牢固掌握其基本理论和基本知识,灵活运用无机化学的基本规律培养正确的思维方法,提高分析问题和解决问题的能力。

本书内容的编写顺序主要考虑到国内无机化学教材版本较多,为便于使用不同版本教材的学生和教师阅读参考,并充分体现无机化学内容的系统性和完整性,所以我们根据无机化学课程的特点分三部分介绍。第一部分为化学反应基本原理(包括第一、二、三、四、八章);第二部分为结构化学内容(包括第五、六、七章);第三部分是元素化学内容,在元素化学中先介绍氢和稀有气体,然后分区(p、s、d、ds、f)介绍。

在选材上为满足综合性大学、师范院校化学系的学生使用和为考化学类研究生的学生打好基础,尽量做到内容丰富、全面,覆盖面广,有一定的深度和难度。全书共 18 章,内容包括化学反应中的能量关系;化学反应的方向、速率和限度;酸碱反应和沉淀反应;氧化还原反应;原子结构;分子结构;晶体结构;配位化合物;氢和稀有气体;卤素;氧族元素;氮族元素;碳族和硼族元素;碱金属和碱土金属;主族元素综述;过渡元素(d 区);过渡元素(ds 区);镧系和锕系元素。

本书每章均由 4 部分组成。①学习要求:根据教学大纲和教材体系,提出学习该章内容的具体要求。②学习指导与内容总结:学习指导是根据每一章的内容并结合编者长期的教学经验,在学习方法和学习思路方面提出一些建设性或指导性的意见;内容总结是每一章内容的精华和要点,总结不仅有所侧重,而且对相关内容进行了比较、归类,对于易混淆的概念特别指出。③问题解答与例题分析:问题解答主要是针对课程内容中的难点、重点和疑点等问题进行了解答;例题分

析是针对课程内容,选择不同类型并有一定代表性的习题进行分析解答,重点突出解题方法和思路。④自测题:充分体现课程内容中的基本概念、基本理论,并注重重点和难点问题的覆盖面。本书还编写了3套无机化学水平测试题和2套硕士研究生入学考试无机化学模拟试卷,书后附有各章部分自测题参考答案。

为充分发挥本书的使用效果,对使用该书的读者提两点建议:①在学习每章内容之前,仔细阅读学习要求和学习指导,以便有的放矢地进行学习和听课。在听课过程中,应根据学习要求有所侧重,并做好课堂笔记。②课后,首先根据学习指导和内容总结进行消理解,然后阅读问题解答和例题分析,以达到进一步加强和巩固所学概念的目的,最后做自测题,以检查对该章内容的掌握情况。

参加本书编写工作的有刘捷(1、3部分、4、18章),周长智(2、3部分、9章),司学芝(5、6、16章、水平测试题),金华丽(8、14、15章),赵继红(7、10、11章),郑利梅(12、13、17章),模拟试卷由刘捷和司学芝完成。全书由司学芝、刘捷统稿和定稿。

本书编写过程中,参考了大量的高等学校教材和相关学习指导等资料,得到了许多老师和同行的大力帮助与支持。在此,向有关作者、老师和同行表示感谢!

限于编者水平,本书虽经多次修改,仍难免有错误和不当之处,敬请专家、同行和使用该书的同学们不吝赐教及提出宝贵意见。

编 者

2006年9月

目 录

前 言

第一章	化学反应中的能量关系	(1)
第二章	化学反应的方向、速率和限度	(14)
第三章	酸碱反应和沉淀反应	(44)
第四章	氧化还原反应	(72)
第五章	原子结构	(91)
第六章	分子结构	(116)
第七章	晶体结构	(138)
第八章	配位化合物	(151)
第九章	氢、稀有气体	(171)
第十章	卤 素	(180)
第十一章	氧族元素	(191)
第十二章	氮族元素	(206)
第十三章	碳族元素和硼族元素	(219)
第十四章	碱金属和碱土金属	(237)
第十五章	主族元素综述	(246)
第十六章	过渡元素(一)	(258)
第十七章	过渡元素(二)	(272)
第十八章	镧系和铜系元素	(284)
	无机化学水平测试题(I)	(289)
	无机化学水平测试题(II)	(295)
	无机化学水平测试题(III)	(301)
	硕士研究生入学考试无机化学模拟试卷(I)	(306)
	硕士研究生入学考试无机化学模拟试卷(II)	(313)
	部分自测题参考答案	(319)

第一章 化学反应中的能量关系

I 学习要求

- (1)理解热、功、热力学能、焓和焓变的概念及其物理意义。
- (2)掌握状态函数的定义及特征。
- (3)理解化学计量数和反应进度的概念及特征。
- (4)理解并掌握热力学第一定律的数学表达式及其物理意义。
- (5)熟悉热化学反应方程式的书写，理解恒压反应热与焓变的关系。
- (6)掌握赫斯定律的应用，会用标准摩尔生成焓计算反应热。

II 学习指导与内容总结

【学习指导】

本章讨论的核心内容是化学反应和相变过程中的热效应，以及反应热的热化学计算。在学习过程中，如何把握重点、理解难点是一个关键性的问题。要做到这一点，首先要明确本章讲了几个问题，这几个问题又是如何提出的，其内容是什么。

本章内容是属于物理化学内容的范畴，在无机化学课程中不可能详细讲，只能把它作为热力学的基础初步介绍。所以，我们的学习目的不是对它的理论进行推导和论证，而是能将它的结论用于无机化学中。

围绕本章核心内容——化学反应的热效应，理解恒压反应热就是反应的焓变($q_p = \Delta H$)的关系。根据影响化学反应热的因素，正确书写热化学反应方程式。掌握反应热的热力学计算。反应热的热力学计算方法虽然有多种，但其理论依据是赫斯定律，所以对赫斯定律的理解与掌握尤其重要。

【内容总结】

一、基本概念和术语

(一)体系和环境

在用热力学方法研究问题时，为了明确研究对象，人为地将所研究的那部分

物质或空间与其他物质或空间划分开。

1. 体系

人为地被划分出来作为我们研究的对象称体系。

2. 环境

体系以外且与体系有密切关联的其他部分称环境。

根据体系与环境之间的关系，可将体系分为3种。

敞开体系：体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换。

封闭体系：体系与环境之间没有物质交换，只有能量交换。

孤立体系：体系与环境之间既没有物质交换，也没有能量交换。

本章的核心内容是研究化学反应中的能量问题，所以我们讨论的体系一般为封闭体系。

(二)状态和状态函数

在热力学中，为了描述一个体系所处的状态必须确定它的一系列宏观性质。

1. 状态

描述一个体系的一系列宏观性质的综合就称为体系的状态。例如要描述某一气体所处的状态，当体系的温度、压力、体积、密度、组成、物质的量这些性质都有确定值时，我们说该体系就处于一定的状态。

2. 状态函数

上述描述体系性质的一系列物理量叫做状态函数。一个状态函数，就是体系的一种性质，状态一定则其数值一定。当体系的状态改变时，状态函数的变化只与体系的始态和终态有关，与变化的途径无关。

例如，我们讨论一定量的某理想气体的状态变化，它由始态 $P_1=100\text{ kPa}$ 、 $V_1=2\text{ m}^3$ 变化到终态 $P_2=200\text{ kPa}$ 、 $V_2=1\text{ m}^3$ ，可以有列两种不同的途径(见图 1-1)。

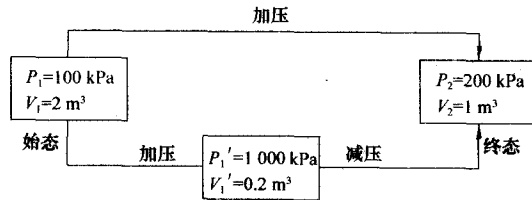


图 1-1 理想气体的途径

然而，不管过程是一次加压达到终点，还是经过先加压后减压两步而达到终点，只要体系的始、终态一定，则其状态函数 P 和 V 的变化量就是定值，即

$$\Delta P = P_2 - P_1 = 200 - 100 = 100\text{ (kPa)}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 1 - 2 = -1\text{ (m}^3\text{)}$$

状态函数的性质，根据与体系中物质数量的关系可分为2类。

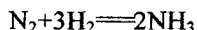
广度性质(亦称容量性质): 此性质在一定条件下有加和性, 即其数值与体系中物质的数量成正比。

强度性质: 此种性质不随体系中物质的总量而变化, 它仅与体系中物质本身的性质有关, 没有加和性。

二、化学计量数和反应进度

(一) 化学计量数(ν)

热化学反应方程式中各化学式前的系数为化学计量数。反应物的化学计量数为负值, 产物的化学计量数为正值。例如合成氨反应:



$\nu(\text{N}_2) = -1$, $\nu(\text{H}_2) = -3$, $\nu(\text{NH}_3) = 2$, 分别对应于该反应方程式中物质 N_2 、 H_2 、 NH_3 的化学计量数, 表明反应中每消耗 1 mol N_2 和 3 mol H_2 必生成 2 mol NH_3 。

(二) 反应进度(ξ)

反应进度是表示化学反应进行程度的物理量, 用符号 ξ 表示, 单位为 mol。随着反应的进行, 化学反应中各反应物和产物的改变量 (Δn_B) 均与反应进度 (ξ) 及各自的化学计量数 (ν_B) 有关。反应进度只与化学反应方程式的写法有关, 而与选择反应体系中何种物质表示无关。在计算反应进度时, 必须指明化学反应方程式。

三、热力学第一定律与化学反应的热效应

(一) 热力学第一定律(能量守恒定律)

自然界一切物质都具有一定的能量, 能量有各种不同的形式, 能量可以从一种形式转化为另一种形式, 而在转化和传递过程中总能量不变。

1. 热力学能

热力学体系内部能量的总和称为热力学能, 用符号 U 表示。热力学能既然是体系内部能量的总和, 它就是体系本身的性质。它的变化仅决定于状态, 具有广度性质。

2. 功和热

功和热是体系状态变化时与环境交换能量的两种不同形式。

(1) 热: 体系与环境之间因温度不同而传递的能量形式称为热。热既然是一种传递过程中的能量, 它就与变化途径有关, 热不是状态函数。

热的符号一般用 q 表示。

规定: 体系吸热时, q 为正值; 体系放热时, q 为负值。

(2) 功: 体系与环境之间除热以外的其他能量传递形式统称为功。功有多种形式, 化学反应中涉及较多的是体积功。

功的符号用 w 表示：

$$w = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V$$

规定：体系对环境做功， w 为负值；环境对体系做功， w 为正值。功和热一样，不是状态函数，它们的单位均以千焦(kJ)来表示。

注意：关于功和热的符号规定，不要搞混。

3. 热力学第一定律的数学表达式

$$\Delta U = U_1 - U_2 = q + w$$

其含义是指对于封闭体系，热力学能的改变量等于体系从环境吸收的热与环境对体系所做的功之和。

(二) 化学反应的热效应

化学反应在某恒定温度，且不做非体积功的条件下进行时，体系放出或吸收的热量，称为反应的热效应。

根据反应进行时的条件不同，其反应热又可分为恒容反应热和恒压反应热两种。

1. 恒容反应热

恒容反应热用 q_V 表示，对于在恒容条件下进行的化学反应，体系的体积不发生变化， $\Delta V=0$ ，因此 $P\Delta V=0$ ，即体系与环境不交换体积功，此时

$$\Delta U = q_V$$

上式所表示的意义是在不做非体积功的情况下，体系在恒容过程中所吸收的热，全部用来增加体系的热力学能。

2. 恒压反应热

恒压反应热用 q_P 表示。

在恒压条件下进行的化学反应，反应前后有体积变化时，则体系与环境间有体积功的交换。此时体积功为 $-P\Delta V$ ，则热力学能的变化为

$$\Delta U = q_P - P\Delta V \text{ 或 } q_P = \Delta U + P\Delta V$$

上式的意义是在恒压条件下，反应热等于体系的热力学能变化 ΔU 加体系的体积功。

(三) 焓和焓变

1. 焓

在热力学中将 $U+PV$ 定义为焓，并用符号 H 来表示。

$$H = U + PV$$

焓是状态函数，具有广度性质，与物质的量成正比，随 T 变化明显。

2. 焓变

由于我们不能测定热力学能的绝对值,所以焓的绝对值也无法测定。实际上,我们需要知道的是体系状态变化时的焓变(ΔH)。根据焓的定义可得出:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

在恒压条件下,可写成 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ 。

由于 $q_p = \Delta U + P\Delta V$,所以 $\Delta H = q_p$ 。

这就是说,体系在恒压过程中所吸收的热全部用来增加体系的焓。换言之,恒压条件下的反应热等于体系的焓变。

$\Delta H < 0$,体系的焓值减小,表明此反应为放热反应。

$\Delta H > 0$,体系的焓值增加,表明此反应为吸热反应。

(四) q_p 与 q_v 的关系

从前面的讨论可以得出 $q_p - q_v = \Delta H - \Delta U$,在恒压条件下, $\Delta H - \Delta U = P\Delta V$, $q_p - q_v = P\Delta V$ 。如果忽略反应前后液态和固态组分的体积,并把气态组分看做理想气体,根据 $PV = nRT$,则

$$q_p - q_v = \Delta nRT$$

即

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT$$

对于有气体参加的反应,当 $\Delta n \neq 0$ 时, $q_p \neq q_v$;当 $\Delta n = 0$ 时, $q_p = q_v$ 。但必须指出,对于只有液体、固体参加的反应,体积变化很小,所以 $q_p \approx q_v$ 。

注意:①严格说来,反应温度对化学反应的焓变值是有影响的,但一般来说,影响不大。通常计算可按 298.15 K 时处理。②反应的热效应与反应物和生成物的物质的量、聚集状态及反应进行时的温度、压力等因素有关。所以,在书写热化学反应方程式时需要注明物质的聚集状态、温度和压力(标准态可略去)、物质的量。③正、逆反应的热效应绝对值相等,符号相反。

四、化学反应热效应的计算

化学反应的热效应一般可以用实验手段测得,但并不是所有的化学反应的热效应都能够用实验方法去测。下面介绍几种计算方法。

(一)赫斯定律

化学反应的热效应只与化学反应的始、终态有关,而与反应的途径无关。换言之,不管化学反应的过程是一步或分几步完成,这个过程的净热效应总是相同的。这就是赫斯定律的内容。

例如:由始态 A_1 变化到终态 A_2 有2种途径,见图1-2。

根据赫斯定律:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (\text{第一种途径})$$

$$\text{或} \quad \Delta H_1 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \quad (\text{第二种途径})$$

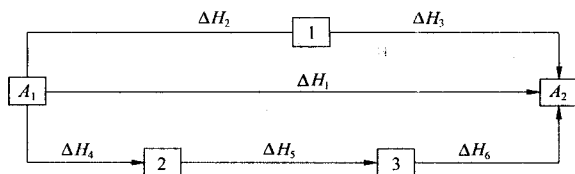


图 1-2 始态 A_1 变化到终态 A_2 的 2 种途径

因此，只要始态和终态确定了，就与所经过的途径无关。

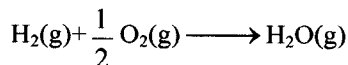
(二) 由标准摩尔生成焓计算反应的热效应

1. 标准摩尔生成焓

在标准态下，由最稳定的纯态单质生成单位物质的量的某物质的焓变，称为该物质的标准摩尔生成焓，用符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示(上标“ \ominus ”表示标准态，下标“f”表示生成反应，“m(molar 的词头)”表示摩尔)，单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通常使用的是 298.15 K 时测定的标准摩尔生成焓数据 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15)$ ，一般可简写为 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

热力学规定：任何最稳定的纯态单质的标准摩尔生成焓等于零。

例如：



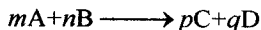
$$\Delta H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此反应的标准反应焓变就是 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。因为 H_2 与 O_2 均是最稳定的纯态单质，生成的 H_2O 又是 1 mol。

在理解上述概念时，关键要把握住什么是标准态与最稳定的纯态单质。例如：溴指液态溴，氧指气态氧，硫指斜方硫，碳指石墨(C)等。大多数物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为负值。 $\Delta_f H_m^\ominus < 0$ ，表示由最稳定的纯态单质生成该物质时放出热量；反之，若 $\Delta_f H_m^\ominus > 0$ ，则表示吸收热量。

2. 反应的标准焓变的计算

一般反应通式：



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

注意： $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 $\Delta_f H_m^\ominus$ 意义不同。前者表示某一反应的标准焓变；后者表示某一物质的标准生成焓。 $\Delta_f H_m^\ominus$ 要求的条件是：在标准态下由最稳定的纯态单质生成单位物质的量的某物质；而 $\Delta_r H_m^\ominus$ 仅要求反应在标准态下，不要求反应物是最稳定的纯态单质，也不要求生成物必须是单位物质的量的一种物质。

III 问题解答与例题分析

【问题解答】

1-1 为什么功和热只有在过程进行时才有意义？

答：热和功是过程中的能量交换形式，只有在过程进行时才有热和功的形式出现。当过程结束后，体系和环境之间一般可以说是处于宏观的平衡状态，没有宏观的能量交换，热和功不会出现，没有存在的意义。

1-2 功和热都是能量传递的形式，两者区别何在？

答：功和热都是能量的传递形式，但热仅仅是由于温度的不同而产生能量传递的一种形式，而功是由于温差以外的原因而产生的能量传递形式。

从微观方面看，在能量交换过程中，以分子无序运动形式表现出来的叫热量；而以有序运动(一定的方向)的形式表现出来的叫做功。所以，功可以完全转化为热，而热在无其他条件影响下是不可能完全转化为功的。

1-3 有人说“物体的温度愈高，则热量愈多”；也有人说“煤炭有很多热”，这话对吗？

答：两种说法都不对。温度是物体的状态函数，而热不是，两者没有量方面的直接关系。热是过程中能量交换的一种形式。过程进行完毕热并不能以它的固定形式存在于体系中，所以说物体有多少热是没有意义的，在热力学上也是不正确的。

1-4 焓的物理意义是什么？

答：焓的定义是 $H=U+PV$ 。

就焓本身而言，只能说它是体系热力学能加上体系的压力和体积乘积的一个物理量，很难说出它具体的物理意义。但是焓具备如下两方面的性质：

(1)焓是状态函数。因为 U 、 P 、 V 都是状态函数，它们的组合 $(U+PV)$ 也一定是状态函数，体系的焓值仅仅与体系所处的状态有关，与通过什么途径达到这个状态全然无关。

(2)焓是具有能量的量纲，因为 U 和 PV 的量纲都是能量。

当体系经受一个等压变化过程，从状态 1 变到状态 2 时，体系的焓变为 $\Delta H=H_2-H_1$ 。这时 ΔH 数值正好等于这个过程的热效应 q_p 。因此，等压过程的焓变 ΔH 有一个比较易于理解的物理意义： $\Delta H=q_p$ ，具体推导如下：

根据热力学第一定律：

$$q=\Delta U-w$$

对于等压过程：

$$q_p = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{设体系不做非体积功})$$

所以

$$\begin{aligned} q_p &= U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ &= H_2 - H_1 \quad (\text{因为 } P_2 = P_1 = P) \end{aligned}$$

即

$$q_p = \Delta H$$

由此可见,当应用公式 $\Delta H = q_p$ 时,必须满足两个条件:①变化过程是恒压的,即 $P_1 = P_2 = \text{外压}$;②变化过程中体系不做非体积功。

1-5 是否只有等压过程才有 ΔH ?

答:不是的。焓是状态函数,所以不管进行什么过程,只要状态改变了,就可能会有焓的变化。只不过通常在恒压下过程的 $\Delta H = q_p$,此时可直接用 q_p 来表示 ΔH ;而在非等压过程中 $\Delta H \neq q_p$ 。

【例题分析】

例 1-1 2.00 mol 理想气体在 350 K 和 152 kPa 条件下,经恒压冷却至体积为 35.0 L,此过程放出了 1 260 J 热。试计算:起始体积;终态温度;体系做功;热力学能变化;过程焓变。

解:此题仅涉及一种状态(即始终态一致),情况比较简单,根据气体状态方程式 $PV = nRT$,计算如下。

(1) $P = 152 \text{ kPa}$, $n = 2.00 \text{ mol}$, $T = 350 \text{ K}$, 所以起始体积

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{2.00 \times 8.314 \times 350}{152} = 38.3(\text{L})$$

即该理想气体的起始体积为 38.3 L。

(2) 由题意可知,此过程是恒压冷却,冷却后体积 $V = 35.0 \text{ L}$, 体积缩小,可定性推断温度一定降低,则终态温度

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{152 \times 35.0}{2.00 \times 8.314} = 320(\text{K})$$

(3) 等压下体系做功:

$$w = -P\Delta V = -152 \times (35.0 - 38.3) = 502(\text{J})$$

即表示环境对体系做功 502 J。

(4) 体系热力学能变化:据热力学第一定律,得:

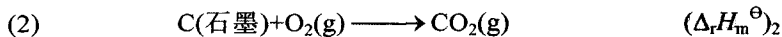
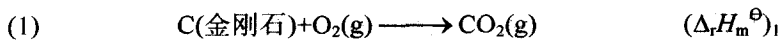
$$\Delta U = q + w = -1\,260 + 502 = -758(\text{J})$$

即体系热力学能降低了 758 J。

(5) 体系焓变:从定义出发,体系的焓变就是恒压过程中的热效应。所以 $\Delta H = q = -1\,260 \text{ J}$ 。

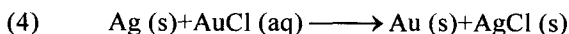
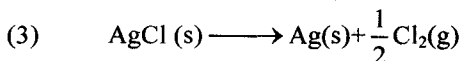
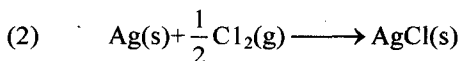
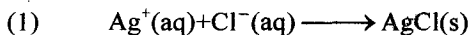
例 1-2 试判断 298.15 K、100 kPa 下 CO_2 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为下列哪个反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$

值?



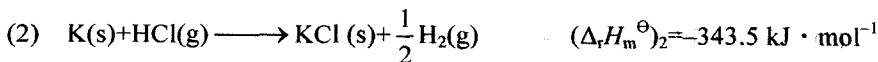
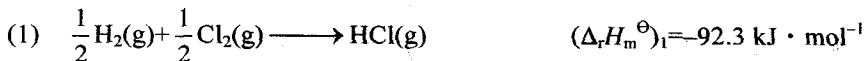
解: 从定义出发, 不难看出, 反应(2)的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。反应(1)中 C(金刚石)不是最稳定的状态, 反应(3)中尽管 C 和 O_2 都是稳定的纯态单质, 但生成的 CO_2 不是单位物质的量(即 1 mol)。

例 1-3 指出下列反应中哪个反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 代表 AgCl(s) 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。



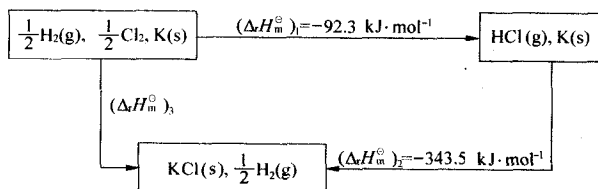
解: 上述反应(2)中的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 代表了 AgCl(s) 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

例 1-4 已知在标准态下:



求反应: (3) $\text{K(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{KCl(s)}$ 的 $(\Delta_r H_m^\ominus)_3$ 。

解法一: 根据赫斯定律可得:



所以

$$\begin{aligned} (\Delta_r H_m^\ominus)_3 &= (\Delta_r H_m^\ominus)_1 + (\Delta_r H_m^\ominus)_2 \\ &= -92.3 - 343.5 \\ &= -435.8 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

解法二: 根据热化学方程式进行代数运算。

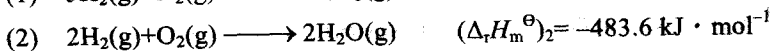
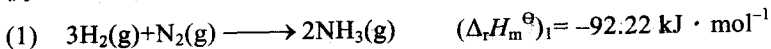
从上可知, 反应(1)+反应(2)得反应(3), 所以

$$\begin{aligned} (\Delta_r H_m^\ominus)_3 &= (\Delta_r H_m^\ominus)_1 + (\Delta_r H_m^\ominus)_2 \\ &= -92.3 - 343.5 \end{aligned}$$

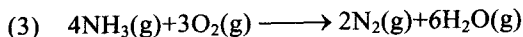
$$= -435.8(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

显然，解法二比解法一简明，所以解题时应用解法二较方便。

例 1-5 已知 298.15 K 时反应：



试计算下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ ：

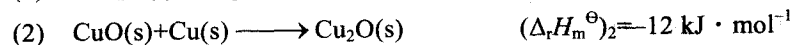
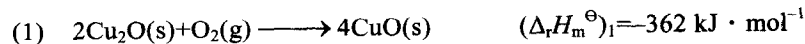


解：根据热化学方程式进行代数运算比较简单，从题中条件可以看出：

$$\text{反应(3)} = \text{反应(2)} \times 3 - \text{反应(1)} \times 2$$

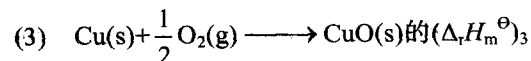
$$\begin{aligned} \text{所以} \quad (\Delta_r H_m^\ominus)_3 &= (\Delta_r H_m^\ominus)_2 \times 3 - (\Delta_r H_m^\ominus)_1 \times 2 \\ &= (-483.64) \times 3 - (-92.22) \times 2 \\ &= -1266.5(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

例 1-6 已知反应：



在不查 $\Delta_r H_m^\ominus$ 数据表的前提下，计算 $\text{CuO}(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

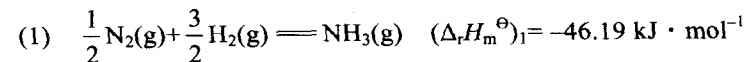
解：从定义考虑，计算 $\text{CuO}(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 就是计算反应：



$$\text{因为反应(3)} = \text{反应(1)} \times \frac{1}{2} + \text{反应(2)}$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad (\Delta_r H_m^\ominus)_3 &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CuO}(\text{s})) \\ &= \frac{1}{2} \times (-362) + (-12) \\ &= -193(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

例 1-7 已知 298 K 时反应：



求反应(2) $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 的 $(\Delta_r H_m^\ominus)_2$ 和反应(3) $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

的 q_V 。

解：首先根据题意可知，反应(1)×2 的逆反应就是反应(2)。

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad (\Delta_r H_m^\ominus)_2 &= -2(\Delta_r H_m^\ominus)_1 \\ &= -2 \times (-46.19) \\ &= 92.38(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

其次 $q_P - q_V = P\Delta V$ ，假设组分为理想气体，由于 $PV = nRT$

$$\text{所以} \quad P\Delta V = \Delta nRT$$

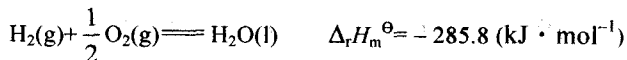
则

$$\begin{aligned}q_V &= q_P - \Delta nRT = \Delta H_2^\ominus - \Delta nRT \\ &= 92.38 - 2 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \\ &= 92.38 - 4.96 \\ &= 87.42 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

IV 自测题

一、是非题(对的在题后打“√”，错的打“×”)

1. 物体的温度越高，则所含的热量越多。
2. 热是一种传递中的能量。
3. 同一状态可能有多个热力学能值。
4. 热力学定律是概括物质宏观变化的规律，而不是通过对物质的微观粒子的性质及其变化规律的了解推导出来的。
5. 体系对环境做功数值上必须不大于体系热力学能的减少。
6. 体系状态不变，其状态函数也不变；但体系的状态函数不变，其状态不一定不变。
7. 任何情况下，化学反应的热效应只与化学反应的始态和终态有关，而与反应的途径无关。
8. 已知下列反应：



当温度升高 100 K 时，此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 远大于 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

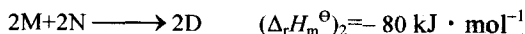
9. 已知金刚石和石墨燃烧时各放出的热量为 $395.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $393.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则由石墨变为金刚石时体系必吸热。
10. 恒压下 $\Delta H = q_P$ 及 $\Delta H = H_2 - H_1$ ，因为 H_2 与 H_1 均为状态函数，故 q_P 也是状态函数。
11. 反应放出的热量不一定是该反应的焓变。
12. 体系的焓变等于恒压反应热。
13. 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 就是 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。
14. 由于 CaCO_3 分解是吸热的，所以它的摩尔生成焓为负值。

二、选择题

1. 根据热力学中的规定，下列物质中标准摩尔生成焓为零的有_____。

A.C(石墨) B.Br₂(g) C.N₂(g) D.P(红磷)

2. 已知 $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{M} + \text{N} \quad (\Delta_r H_m^\ominus)_1 = 35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



则 $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{D}$ 的 $(\Delta_r H_m^\ominus)_3$ 为_____ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。