

无机及分析化学

W U J I J I F E N X I H U A X U E

全国高校素质教育教材研究编审委员会审定

无机及分析化学

肖丽娜 编著

兵器工业出版社

内 容 简 介

全书共分 11 章内容,包括气体及热化学方程式、物质结构、化学反应速率和化学平衡、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、可见光分光光度法、化学元素概论、现代仪器分析简介及附录等内容。

本书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,可作为相关专业的教科书,也可作为参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学/肖丽娜编著. —北京:兵器工业出版社, 2009. 1

ISBN 978 - 7 - 80248 - 274 - 6

I. 无… II. 肖… III. ①无机化学②分析化学 IV. 061
065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 170849 号

出版发行:兵器工业出版社

发行电话:010 - 68962596, 68962591

邮 编:100089

社 址:北京市海淀区车道沟 10 号

经 销:各地新华书店

印 刷:北京蓝海印刷有限公司

版 次:2009 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

印 数:1 - 560

责任编辑:林利红

封面设计:张骥年

责任校对:郭 芳

责任印制:赵春云

开 本:787 × 1092 1/16

印 张:12.75

字 数:324 千字

定 价:28.00 元

(版权所有 翻印必究 印装有误 负责调换)

前 言

无机化学和分析化学是化工、环保、农林、食品、医学、生物、制药等专业的重要基础课程,本书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,可作为相关专业的教科书,也可作为以上专业的学习参考书。

本书根据高职高专教育专业人才培养目标和规格以及高职高专学生应具有的知识与能力结构的整体要求,在保证严格科学性、相对系统性的前提下,贯彻“素质为基础、能力为本位”的教学思想,在编写中重视基本原理、基础知识、基本技能的培养,加强基本理论与基本技能的训练,将理论与实践相结合。

本书在编写过程中,结合相关专业特点,删除了某些过于深奥的赘述内容,增加了更适合高等职业院校特点的实用内容,突出重点,通俗易懂。对《无机化学》和《分析化学》两门课的教学内容进行重新整合,将《分析化学》课中的四大滴定融入《无机化学》课的相应化学平衡中,充分体现理论与实际应用相结合。本书将与物理化学、仪器分析等课程相重叠的内容进行删减,使教材既满足本门课程的要求,又为后续课程提供化学知识支撑。本书对原《无机化学》一书的内容进行精选,元素化学部分只介绍最具代表性的元素及化合物,充分体现高职高专教育的特点。全书在基本理论教学要求的基础上,补充新知识,拓展了知识面,对现代分析仪器进行简介,能反映科学的最新进展,同时与环保科学、生命科学、食品科学等学科紧密联系,注重科学性、系统性、先进性。实验课程单独设课,更好地突出高职高专教育的应用性和实践性。

由于时间仓促,作者水平有限,书中难免有不妥和疏漏之处,敬请读者批评指正。

编著者

2008年10月

目 录

第1章 气体及热化学方程式	(1)
1.1 气体	(1)
1.2 化学热力学基础	(3)
习题	(9)
第2章 物质结构	(10)
2.1 物质结构理论发展简介	(10)
2.2 原子核外电子的排布与元素周期律	(13)
2.3 元素性质的周期性	(18)
2.4 化学键与物质结构	(22)
习题	(33)
第3章 化学反应速率和化学平衡	(35)
3.1 化学反应速率	(35)
3.2 化学反应速率理论	(36)
3.3 影响反应速率的因素	(37)
3.4 化学平衡	(39)
3.5 化学平衡的移动	(44)
习题	(46)
第4章 分析化学概论	(48)
4.1 分析化学概论	(48)
4.2 定量分析的误差	(49)
4.3 有效数字及运算规则	(52)
4.4 滴定分析法	(56)
习题	(58)
第5章 酸碱平衡和酸碱滴定法	(60)
5.1 酸碱理论	(60)
5.2 弱电解质的离解平衡和强电解质溶液	(63)
5.3 溶液的酸碱性和 pH 值	(67)
5.4 酸碱指示剂	(75)

5.5	酸碱滴定曲线及指示剂的选择	(78)
5.6	酸碱滴定法的应用	(84)
	习题	(87)
第6章	重量分析法和沉淀滴定法	(88)
6.1	溶度积原理	(88)
6.2	溶度积规则及其应用	(89)
6.3	沉淀滴定法	(94)
	习题	(97)
第7章	氧化还原反应和氧化还原滴定法	(98)
7.1	氧化还原反应的基本概念	(98)
7.2	原电池及电极电位	(102)
7.3	电极电势的应用	(107)
7.4	条件电极电势	(111)
7.5	氧化还原滴定法	(112)
7.6	常用的氧化还原滴定法	(116)
	习题	(119)
第8章	配位平衡和配位滴定法	(121)
8.1	配位化合物的组成和命名	(121)
8.2	配位化合物的价键理论	(124)
8.3	配位平衡	(126)
8.4	EDTA 及其与金属离子的配合物	(131)
8.5	配位滴定的基本原理	(137)
8.6	金属指示剂	(139)
8.7	提高配位滴定选择性的方法	(141)
8.8	配位滴定方式的应用	(143)
	习题	(145)
第9章	可见光分光光度法	(147)
9.1	分光光度法基本原理	(147)
9.2	显色反应和显色条件的选择	(150)
9.3	紫外-可见分光光度计仪器装置	(151)
9.4	紫外-可见分光光度法定量分析技术	(152)
9.5	分光光度法的应用	(153)
	习题	(155)

第 10 章 化学元素概论	(156)
10.1 金属元素概述	(156)
10.2 非金属元素概述	(166)
习题	(177)
第 11 章 现代仪器分析简介	(179)
11.1 色谱分析法	(179)
11.2 原子吸收分光光度法	(183)
习题	(186)
附录	(187)
附录 I 常见物质的标准热力学常数(298.15 K)	(187)
附录 II 弱酸、弱碱的电离平衡常数 K°	(190)
附录 III 常见难溶电解质的溶度积 K_{sp} (298 K)	(190)
附录 IV 标准电极电势(298.15 K)	(192)
附录 V 一些氧化还原电对的条件电极电位(298 K)	(194)
附录 VI 元素周期表	(195)
参考文献	(196)

第1章 气体及热化学方程式

各种物质总是以一定的聚集状态存在的。通常物质的聚集状态有气态、液态、固态，这三种聚集状态各有特点，并在一定的条件下相互转化。本章主要讨论气体的性质、理想气体状态方程、分压定律等基本概念。

1.1 气 体

气体是物质存在的一种形式，气态物质的基本特征是它的扩散性和可压缩性。将一定量的气体引入任何容器时，气体分子立即向各个方向扩散，并均匀充满容器的整个空间。气体没有固定的体积和形状，气体分子间的距离也较大，有良好的可压缩性。气体分子之间相互作用力很小，不同的气体可以按任意比例均匀混合。

在一定温度下，气体分子具有一定的能量，在运动中气体分子之间会发生碰撞，也会与容器壁发生碰撞，这种碰撞产生了气体的压力。

1.1.1 理想气体状态方程

在气体分子之间的相互作用力很小、分子本身的体积可忽略不记的情况下，气体的体积、温度、压力和物质的量之间有下列关系：

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

式中 P —— 气体的压力，Pa；

V —— 气体的体积， m^3 ；

n —— 气体物质的量，mol；

T —— 气体的温度，K；

R —— 摩尔气体常数。

当气体处于一定压力和温度下，具有一定体积，此时气体处于一定的状态，上式称为气体状态方程。

气体常数由实验测定：

$$\begin{aligned} R &= PV/nT \\ &= \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

严格地说，气体状态方程只适用于气体分子本身不占空间、分子间也没有作用力的情

况,即理想气体状况。实际上理想气体并不存在。对真实气体来讲,在低压情况下,分子间作用力小,分子间的平均距离大,分子间的吸引力可忽略不计,才能将它看成理想气体,可以应用理想气体状态方程进行计算。

在常温、常压下,一般的实际气体可以用理想气体状态方程进行计算。这样在实际应用中问题就简单得多。

例 1-1 某氮气钢瓶的容积为 30.00 L,温度为 293.15 K,压力为 1013.25 kPa,计算在钢瓶中氮气是多少摩尔。

解: 已知 $V = 30.00 \text{ L} = 30.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$$T = 293.15 \text{ K}$$

$$P = 1013.25 \text{ kPa} = 1013250 \text{ Pa}$$

因为

$$PV = nRT$$

所以

$$n(N_2) = \frac{PV}{RT}$$

$$= \frac{1013250 \text{ Pa} \times 30.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}}$$

$$= \frac{1013250 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \times 30.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}}$$

$$= 12.47 \text{ mol}$$

在钢瓶中氮气是 12.47 mol。

1.1.2 道尔顿分压定律

当几种不同的气体在同一容器中混合时,如果它们之间不发生化学作用,分子间的相互作用力可以被忽略,那么它们就互不干扰,如同单独存在于容器中一样,这就是理想气体混合物。混合气体中每一组分,都均匀充满整个容器,对容器壁产生压力。某组分气体的压力和它单独存在时的压力一样,组分气体所施加的压力叫做该组分的分压力。

混合气体的总压等于各组分气体的分压之和,即道尔顿分压定律。

用 p 表示组分的分压力,用 P 表示总压力,则:

$$P = p(A) + p(B) + p(C) + \dots$$

$$P_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT$$

$$p_i V = n_i RT$$

(1-2)

经推导:

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{n}$$

$$p_i = \frac{n_i}{n} \times P = x_i \times P$$

又因为 $V = V_A + V_B + V_C + \dots$, 得:

$$\text{体积分数} = x_i = \frac{V_i}{V}$$

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, 所以有:

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n}$$

所以

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{P} = x_i \quad (1-3)$$

例 1-2 某容器中含有 NH_3 、 O_2 、 N_2 等气体的混合物。分析后得知: 其中 $n(\text{NH}_3) = 0.32 \text{ mol}$, $n(\text{O}_2) = 0.18 \text{ mol}$, $n(\text{N}_2) = 0.70 \text{ mol}$ 。混合气体的总压力 $P = 133 \text{ kPa}$ 。计算各组分散气体的分压。

解:

$$\begin{aligned} n &= n(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) \\ &= 0.32 + 0.18 + 0.70 = 1.20 \text{ (mol)} \end{aligned}$$

因为

$$p_i = \frac{n_i}{n} \times P = x_i \cdot P$$

所以

$$p(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n} \times P = \frac{0.32}{1.20} \times 133 = 35.5 \text{ (kPa)}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{0.18}{1.20} \times 133 = 20.0 \text{ (kPa)}$$

$$\begin{aligned} p(\text{N}_2) &= P - p(\text{NH}_3) - p(\text{O}_2) \\ &= 133 - 35.5 - 20.0 = 77.5 \text{ (kPa)} \end{aligned}$$

1.2 化学热力学基础

化学反应发生时, 也伴随着能量的变化。化学热力学就是研究化学反应中的能量关系。化学热力学的主要内容包括: 化学反应热的计算; 化学热力学平衡的计算; 判断化学变化的方向和限度等。

1.2.1 基本概念

1. 体系和环境

在热力学研究中常常需要将要研究的对象与周围其他部分划分开, 将要研究的部分称为体系, 将体系以外并与体系相关的部分称为环境。根据体系与环境之间的关系, 可将体系分为三类:

(1) 敞开体系: 体系与环境之间, 既有物质交换, 又有能量交换。

(2) 封闭体系: 体系与环境之间, 没有物质交换, 只有能量交换。

(3) 孤立体系: 体系与环境之间, 既没有物质交换, 又没有能量交换。

例如, 在一个烧杯中盛有溶液, 这个烧杯就是一个敞开体系, 液面上的空气、水蒸气等是

环境, 体系与环境之间, 既有物质交换, 又有能量交换。如果在烧杯上加上盖子, 烧杯内的物质作为体系, 这个体系与烧杯外的环境之间就没有物质交换, 只有能量交换, 这是一个封闭体系。如果用绝热层将烧杯包裹住, 烧杯内就成为一个孤立体系, 它与环境之间, 既没有物质交换, 也没有能量交换。

体系与环境之间可以有界面, 也可以没有界面, 在研究中可以想象有一个界面将体系与环境区分开。体系与环境的划分, 是为了我们研究方便而确定的。

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。在热力学中常用的过程有:

(1) 定温过程。它是指过程中体系的温度保持不变, 并且始终与环境的温度相等。

(2) 定压过程。它是指过程中体系的压力保持不变, 并且始终与环境的压力相等。

(3) 定容过程。它是指过程中体系的体积始终保持不变。

(4) 绝热过程。它是指过程中体系与环境没有热交换。

(5) 循环过程。它是指体系经过一系列变化后又恢复到起始状态的过程。

体系由同一始态到同一终态, 可以有不同的方式, 这种具体的步骤就是不同的途径。如从始态 A 到终态 B, 可以有不同的途径: 可以一步直接完成由始态 A 到终态 B; 也可以经由中间过程 C 再到终态 B; 还可以经由中间过程 M, 再由 M 到 N 再到终态 B。

3. 状态和状态函数

体系都有一定的物理性质和化学性质, 如温度、压力、体积、质量、密度等参数, 这些性质的总和就是体系的状态。因此体系的状态可由一系列物理量来确定。各种物理量确定后, 体系的状态就确定了; 体系的状态确定了, 体系的各种性质也就确定了。

体系的性质确定体系的状态, 体系的这些性质是状态的函数, 称为状态函数。体系的各种物理量都是状态函数, 如温度、压力、体积、质量、密度等物理量都是状态函数。状态函数的数值只与状态有关, 与变化的途径无关。当体系发生变化时, 状态函数的数值只与始态和终态有关。

体系的各项性质是彼此关联的, 因此只需确定体系的几个性质, 其余的性质就随之确定了, 体系的状态也就确定了。

4. 热和功

敞开体系和封闭体系与环境有能量的交换, 交换的能量形式有热和功两种。

体系和环境由于温度不同, 两者都会发生能量的交换, 能量从高温物体向低温物体传递, 直到温度相等建立起热平衡。这种交换的能量称为热, 用 Q 表示。热力学规定: 体系吸热, Q 为正; 体系放热, Q 为负。

除了热以外, 其他与环境进行能量交换的形式称为功, 用符号 W 表示。如体积功、电功、表面功等。热力学规定: 体系对环境做功, W 为负值; 环境对体系做功, W 为正值。

热和功是体系状态发生变化时与环境交换的能量, 是与过程有关的, 始态和终态确定后, 不同的途径热和功是不同的, 所以热和功不是状态函数。

5. 热力学能

热力学能是体系中一切形式能量的总和, 用符号 U 表示。它包括体系中分子、原子、离子等质点的动能 (平动能、转动能、振动能等)、各种微观粒子相互吸引或排斥而产生的势能、原子间相互作用的化学键能、电子运动能及原子核能等。

热力学能是体系本身的性质,仅取决于体系的状态,在一定的状态下, U 的值是一定的。所以热力学能 U 是状态函数。由于体系内粒子运动的复杂性,体系热力学能的绝对值无法确定,但体系发生变化时,热力学能的改变量 ΔU 是可以确定的。当体系从一种状态变化到另一种状态时,热力学能的改变量 ΔU 只与体系的始态和终态有关而与变化的途径无关。

如果某一体系从始态到终态,在变化过程中从环境吸热 Q ,同时环境对体系做功 W ,则体系热力学能的改变量 ΔU 为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1-4)$$

这是热力学第一定律的数学表达式。

1.2.2 化学反应的热效应

1. 反应热

(1) 定容反应热。当化学反应在定温定容的密封容器中进行时,反应体系的体积不变,此时的反应热称为定容反应热,用符号 Q_v 表示。

由于体积不变, $\Delta V=0$,体积功 $W_{\text{体}}=0$,又由于体系与环境无非体积功,则有 $W_{\text{非}}=0$,即 $W=W_{\text{体}}+W_{\text{非}}=0$,所以有:

$$\Delta U = Q + W = Q_v \quad (1-5)$$

式(1-5)的物理意义是:在不做其他功的条件下,定容反应热等于体系热力学能的改变量 ΔU 。

(2) 定压反应热。若化学反应在定温、定压且系统不做非体积功的条件下,则系统吸收或放出的热量,称为定压反应热,用符号 Q_p 表示。

由热力学第一定律可知:

$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V$$

所以

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

$$= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

令

$$H = U + pV \quad (1-6)$$

则

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-7)$$

式(1-7)的物理意义是:在不做其他功的条件下,定压反应热等于体系焓的改变量。

对于焓我们应有以下概念:

① 由于焓的定义是: $H = U + pV$,所以焓是具有能量的量纲。

② 由于 U 、 p 、 V 都是状态函数,焓是 $H = U + pV$ 的组合,所以焓 H 也是状态函数。它的变化值只取决于体系的始态和终态,与途径无关。

③ 由于热力学能 U 的绝对值无法测量,所以焓 H 的绝对值也无法测量。

④ 焓 H 没有明确的物理意义, 只是为了使用方便而引入的一个物理量。

(3) 定压热和定容热的关系。因为 $H = U + pV$, 则有:

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

在定压条件下,

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1-8)$$

将式 (1-5) 和式 (1-7) 代入式 (1-8) 得:

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

这说明在定容条件下进行反应时, 体系吸收的热增加了体系的热力学能; 而在定压条件下进行反应时, 体系吸收的热除了增加体系的热力学能外, 还有一部分做体积功。

2. 热化学方程式

表示化学反应与反应热关系的化学方程式, 叫热化学方程式。例如:



上式表示在标准状态时, 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $1/2$ mol $\text{O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 反应放热 241.8 kJ。标准状态时化学反应的摩尔焓变, 称为标准摩尔反应焓, 或标准摩尔反应热, 用符号 ΔH 表示, 吸热为正, 放热为负。

写热化学方程式时须注意以下几点:

(1) 准确写出化学反应的计量方程式, 化学式前的计量数可以是整数, 也可以是分数。

(2) 反应热效应的数值与温度、压力等因素有关, 所以写热化学方程式时必须注明温度、压力、浓度等反应条件。

(3) 在热化学方程式中要注明各物质的聚集状态, 如气体 (g)、液体 (l)、固体 (s) 等。

(4) 反应热效应与热化学方程式相互对应, 如果热化学方程式的书写形式不同, 则反应热数值也不同。

3. 盖斯定律

俄国化学家盖斯 (Гесс) 根据大量实验事实, 总结出一条规律: 一个反应, 在定压和定容条件下, 不论是一步完成还是分几步完成, 其反应热是相同的。即反应热只与反应体系的始态和终态有关, 而与变化的途径无关。这就是盖斯定律, 它是热化学的一条基本定律。

盖斯定律包括以下内容:

(1) 在相同条件下, 正反应与逆反应的 ΔH 数值相等, 符号相反。

(2) 一个反应若能分成两步或多步进行, 则总反应的 ΔH 等于各步反应的 ΔH 之和。

盖斯定律的建立, 使热化学方程式可以像数学方程式一样进行计算, 在实践中有很大的实用性。通过适当的数学运算, 可以得到在实际中难以测定的反应热数据。

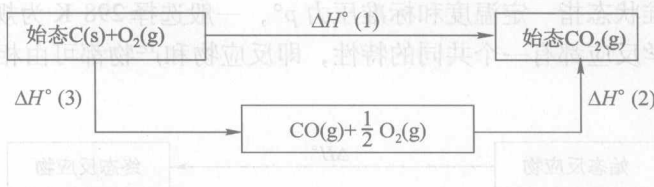
例 1-3 已知 298 K, 标准状态下:





求反应 $\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$ 的 ΔH° 。

解：这三个反应有以下关系：



根据盖斯定律, $\Delta H^\circ(1) = \Delta H^\circ(3) + \Delta H^\circ(2)$, 所以,

$$\Delta H^\circ(3) = \Delta H^\circ(1) - \Delta H^\circ(2) = -393.5 - (-283.0) = -110.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

求得反应 (3) 的热效应是 -110.5 kJ 。即:



实际生产中, C(s) 与 O_2 反应生成 CO 的过程很难控制, 也无法测定这个反应热, 因此, 利用盖斯定律可以容易地计算这个反应的热效应。

例 1-4 已知 298 K, 标准状态下:



计算反应 $\text{Sn(s)} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_4(\text{l})$ 的热效应 $\Delta H^\circ(3)$ 。

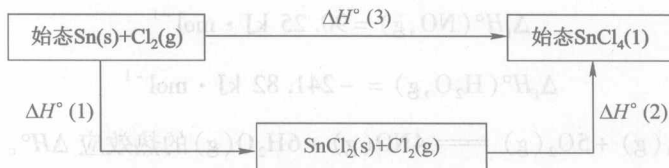
解: 方法 1:

两式相加:

$$(1) + (2) = (3)$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -545.2 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

方法 2:



根据盖斯定律, $\Delta H^\circ(3) = \Delta H^\circ(1) + \Delta H^\circ(2)$, 所以,

$$\Delta H^\circ(3) = \Delta H^\circ(1) + \Delta H^\circ(2) = -349.8 + (-195.4) = -545.2 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

求得反应 $\text{Sn(s)} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_4(\text{l})$ 的热效应是 -545.2 kJ 。即:

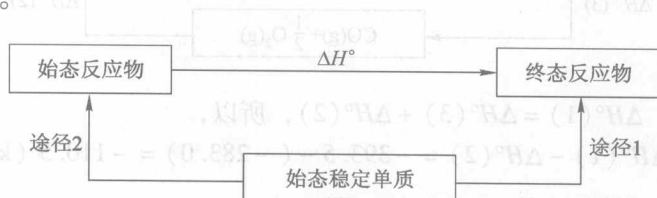


4. 由标准生成焓计算化学反应热效应

热化学规定,在一定温度和标准压力下,元素的稳定单质的标准摩尔生成焓为零,以此为相对标准,由元素的稳定单质生成 1 mol 的化合物时的焓变,称为该化合物的标准摩尔生成焓(或标准摩尔生成热),用 $\Delta_f H^\circ$ 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。下标 f 代表生成(formation)。在化学手册上可以查到标准摩尔生成焓的数值。

热力学中的标准状态指一定温度和标准压力 p° ,一般选择 298 K 为规定温度。

对任何一个化学反应都有一个共同的特性,即反应物和产物都可由相同种类和相同物质的量的单质来生成。



根据盖斯定律:由标准生成焓计算化学反应热效应,

$$\sum \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{生成物}) = \Delta H^\circ + \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{反应物})$$

移项得:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{反应物}) \quad (1-9)$$

式中 ν_i ——生成物和反应物的化学计量数。

由式(1-9)可知,在相同温度和压力下,反应热效应等于生成物的生成热总和减去反应物的生成热总和。

盖斯定律的重要用途就是利用化合物的标准生成焓,计算各种化学反应的热效应。由于在任何反应中,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即可以组成全部反应物,也可以组成全部生成物。如果已知反应物和生成物的生成焓,就可求出反应的热效应。

例 1-5 由热力学数据表中查得:

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

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

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

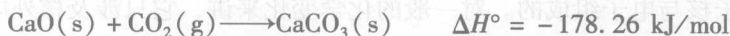
计算反应 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的热效应 ΔH° 。

解: 由式(1-9)得:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{反应物}) \\ &= [4 \times 90.25 + 6 \times (-241.82)] - [4 \times (-46.11) + 0] \\ &= -905.48 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

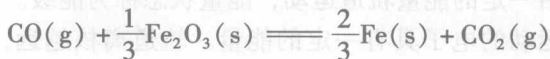
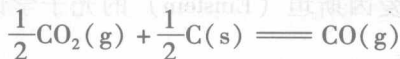
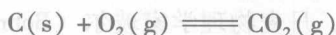
习 题

1. 理想气体与实际气体的主要区别是什么?
2. 在室温为 27 °C 时, 氧气钢瓶内的容积为 40.0 L, 压力为 1.01 MPa。计算钢瓶中尚有氧气多少克。
3. 在温度为 20 °C、压力为 97 kPa 时, 0.842 g 某气体体积是 0.400 L, 计算气体的摩尔质量。
4. 在 300 K 时, 容积为 50.0 L 的容器中, 含有 140.0 g 的 CO 和 20.00 g 的 H₂, 计算:
 - (1) CO 与 H₂ 的分压。
 - (2) 混合气体的总压。
5. 已知 298 K 时,



计算 CaCO₃(s) 的 $\Delta_f H^\circ$ 。

6. 高炉炼铁的主要反应有:

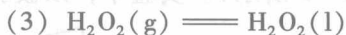
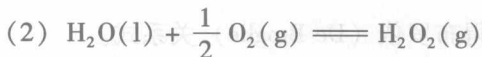
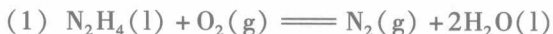


分别计算 298 K 时各反应的 $\Delta_r H^\circ$ 。

7. 已知 273 K 时, 将同一个初始压力的 4.0 L N₂ 和 1.0 L O₂ 压缩到体积为 2.0 L 的真空中, 混合气体的总压力为 253 kPa。计算:

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

8. 由附表查得 298 K 时的 $\Delta_f H^\circ$, 计算下列反应:



的 $\Delta_r H^\circ$ (298) 各是多少?



第2章 物质结构

2.1 物质结构理论发展简介

2.1.1 近代原子结构理论

1. 波尔的原子结构理论

原子是由原子核与电子组成的。对一般的化学变化来讲，它只涉及核外电子运动状态的改变，原子核并不发生变化。电子是微观粒子，它的质量、体积都很小。微观粒子的运动特性和规律不同于宏观物体，不能用经典力学描述，要用量子力学来描述，量子力学的基础是微观世界的量子性和微观粒子运动规律的统计性。

玻尔与普朗克假设：1913年，丹麦物理学家玻尔（Bohr）在原子模型基础上，综合普朗克（Planck）的量子理论和爱因斯坦（Einstein）的光子学说，提出了原子结构模型的理论：

（1）原子中，电子沿一定的能量轨道运动，能量状态称为能级。轨道不同，能级不同。

（2）在一定轨道中运动的电子具有一定的能量。轨道离核越远，能量越高，轨道离核越近，能量越低。

（3）电子从一个能级跃迁到另一个能级时，才有能量的吸收和放出。

2. 电子的波粒二象性

1924年，法国物理学家得布罗依（De Broglie）提出了原子、分子、电子等微观粒子和光一样，具有波粒二象性，即微观粒子除具有粒子性质外，还具有波的性质，称波粒二象性，并预言：质量为 m 、速度为 v 的微观粒子的波长为：

$$\lambda = h/mv$$

式中 λ —— 电子具有波动性的波长；

mv —— 粒子的动量。

通过普朗克常数将二者定量联系起来，称为得布罗依（De Broglie）关系式。

微观粒子的波粒二象性被电子衍射实验所证实（如图2-1所示）。实验中，以极弱的电子束通过金属箔使之发生衍射，实验中电子几乎是一个一个地通过金属箔。如果实验时间很短，在照片底片上出现若干似乎是不规则分布的感光点，表明了电子的粒子性。如果实验时间较长，底片上便出现了衍射环纹，显示出了电子的波动性。电子的波动性是电子无数次

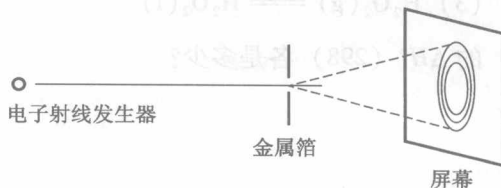


图2-1 电子衍射实验示意图