

工业分析 无机化学 (上册)

徐维镒 李婉坤 韩文宗 等编

中国地质大学出版社



工业分析

无机化学

(上册)

徐维鑑 李婉坤 韩文宗^{11/9}等编

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国地质大学出版社

· (鄂) 新登字第 12 号 ·

内容简介

本书是根据地质矿产部化学课程教学研究委员会审定的《高等地质院校工业分析专业本科四年制无机化学基本要求》编写而成的。全书共 20 章,分为上下两册。上册基本上是理论部分,包括化学热力学基础,化学反应速率,化学平衡原理,近代物质结构理论等;下册是元素部分,按元素周期律体系,从非过渡元素到过渡元素,着重讨论元素及其化合物的基本性质和反应规律。书中注意化学原理在元素部分的应用,使上下连贯,前后呼应。这不仅有利于启迪学生思维方法,亦有利于培养学生综合应用知识的能力。

本书适合作为高等地质院校工业分析专业无机化学课程教材,亦可作化工、轻纺、冶金、环保等专业的教材或参考书。

工业分析无机化学(上册)

徐维鑑 李婉坤 韩文宗 等编

出 版 中国地质大学出版社(武汉市·喻家山·邮政编码 430074)

责任编辑 吴珮华 **责任校对** 徐润英

印 刷 核工业 309 印刷厂

发 行 湖北省新华书店经销

开本 787×1092 1/16 印张 19 插页 1 字数 490 千字
1993 年 4 月第 1 版 1993 年 4 月第 1 次印刷 印数 1—2000 册

ISBN 7-5625-0711-2/O·35 定价: 8.75 元

前 言

本书是根据地质矿产部化学课程教学研究会审定的《高等地质院校工业分析专业本科四年制无机化学基本要求》，由中国地质大学、长春地质学院、成都地质学院联合编写的。

在编写此书时，针对当前工业分析专业无机化学发展状况，结合教学中的体验，按照四年制各课程整体优化的要求，确定了工业分析专业无机化学的深广度，以切实打好工业分析专业无机化学的基础。

本书是在教学实践中不断完善，经过反复修改而成，因此具有以下特色：

1. 精选教材的内容。原理部分的深广度力求符合当前工业分析专业的水平；叙述部分侧重元素及其化合物的基本性质及其反应规律。既注意与中学内容的衔接，又尽量避免不必要的重复；既注意与相关学科的渗透，又保持课程本身的系统性。

2. 加强理论联系实际。注重化学热力学基础知识、物质结构理论以及化学平衡原理在元素部分的应用，并适当联系生产和生活实际。从而在较大程度上克服了描述化学常有的庞杂枯燥的弊端。

3. 尽可能反映该课程的发展趋势。介绍它在某些新材料、新工艺、新技术以及新学科中的应用，藉以扩大学生视野，拓宽学生的知识面。

4. 力求便于自学。在篇幅允许的范围，叙述力求循序渐进，深入浅出，通俗易懂。每章开头列有内容提要和学习要求，末尾有小结和思考题。便于学生预习和复习，以期达到系统掌握、巩固所学知识的目的。

书中打有*号部分，不属教学基本要求，可作为选用或自学内容。考虑到工业分析专业属于理科应用专业，其基本要求偏于理科，故本书除适用于工业分析专业外，还可作为化工、轻工、冶金、环保等专业的教材或参考书。

本书第一、十、十四、十六、十八、二十章由中国地质大学（武汉）徐维镒执笔；第二、六章由长春地质学院肖觉君执笔；第三、九章由成都地质学院陈康生执笔；第四、十三、十五、十九章由成都地质学院韩文宗执笔；第五、八章由中国地质大学（武汉）杨景明执笔；第七、十一、十二、十七章由长春地质学院李婉坤执笔。全书由徐维镒主编。

本书的编写、评审和出版自始至终是在地矿部化学课程教学研究委员会的直接关怀下进行的。全书由中国地质大学（北京）张维宽教授主审，并经该委员会扩大会议评审。在主审人和出席扩大会议代表们对书稿提出意见基础上，编者又结合教学情况进行了修改，最后由主编人统稿，主审人复审。在此，谨向曾经热情帮助、支持我们的各位同志表示衷心感谢。

限于编者水平，难免有谬误和不妥之处，敬请同行和读者给予批评指正。

编者

1992年6月

目 录

第一章 化学热力学基础	(1)
1-1 化学热力学研究的对象	(1)
1-2 基本概念	(2)
1-3 能量守恒与转化	(4)
1-4 化学反应的热效应	(5)
1-5 化学反应的方向	(12)
本章小结	(19)
思考题	(21)
练习题	(22)
第二章 化学反应速率和化学平衡	(25)
2-1 化学反应速率	(25)
2-2 化学平衡	(39)
2-3 化学平衡的移动	(48)
本章小结	(55)
思考题	(57)
练习题	(57)
第三章 电解质溶液和电离平衡	(60)
3-1 弱电解质的电离	(60)
3-2 强电解质的电离	(69)
3-3 水的电离与溶液的 pH 值	(72)
3-4 缓冲溶液	(74)
3-5 盐类的水解	(78)
3-6 酸碱理论	(85)
3-7 难溶电解质的沉淀溶解平衡	(92)
本章小结	(105)
思考题	(107)
练习题	(109)
第四章 原子结构	(111)
4-1 氢原子光谱和玻尔理论	(111)
4-2 氢原子结构的现代理论	(115)
4-3 多电子原子结构和元素周期系	(127)
4-4 元素基本性质的周期性	(141)
本章小结	(149)
思考题	(150)
练习题	(151)

第五章 化学键与分子结构	(154)
5-1 离子键理论	(154)
5-2 共价键理论	(159)
5-3 分子间作用力	(188)
本章小结	(197)
思考题	(199)
练习题	(200)
第六章 晶体结构	(202)
6-1 晶体的特征和内部结构	(202)
6-2 离子晶体	(205)
6-3 离子的极化	(211)
6-4 非离子型晶体	(216)
本章小结	(224)
思考题	(225)
练习题	(225)
第七章 氧化还原反应及电化学基础	(228)
7-1 氧化还原反应的基本概念	(228)
7-2 原电池	(233)
7-3 电极电势	(235)
7-4 影响电极电势的因素	(239)
7-5 电极电势的应用	(243)
7-6 元素电势图和电势-pH 图	(248)
7-7 氧化数-吉布斯自由能图	(252)
本章小结	(254)
思考题	(256)
练习题	(257)
第八章 氢、稀有气体	(260)
8-1 元素概述	(260)
8-2 氢及其化合物	(262)
8-3 稀有气体	(266)
本章小结	(272)
思考题	(273)
练习题	(274)
附录一 国际单位制 (SI) 的基本单位	(275)
附录二 国际单位制的导出单位	(275)
附录三 单位间的换算关系	(275)
附录四 本书所用单位词头	(276)
附录五 一些基本常数	(276)
附录六 热力学数据表	(276)
附录七 溶度积常数表	(279)

附录八 标准电极电势表.....	(281)
附录九 常见金属化合物在水中的溶解性.....	(286)
附录十 一些无机化合物的溶解度.....	(286)
附录十一 气体在水中的溶解度.....	(289)
附录十二 一些酸和碱在水溶液中的电离常数.....	(289)
附录十三 常见沉淀物的 pH 值	(290)
附录十四 某些离子和化合物的颜色.....	(291)
元素周期表	

第一章 化学热力学基础

内容提要

本章从化学热力学的基本概念出发,介绍焓、熵和吉布斯自由能等主要热力学函数,并运用这些函数讨论化学反应中的能量变化以及自发过程进行的方向和限度。

学习要求

1. 掌握能量守恒定律的内容及其数学表达式。
2. 明确状态函数的概念,理解内能、焓、熵、吉布斯自由能等状态函数的物理意义。
3. 理解盖斯定律的意义,并熟练地运用它进行有关热效应的计算。
4. 熟悉自发过程的特征,善于利用标准热力学数据,计算反应的焓变、熵变和吉布斯自由能变。并根据吉布斯自由能变数据判断化学反应自发进行的方向和限度。
5. 理解吉布斯方程的意义,并会分析 ΔH 、 ΔS 以及 T 对化学反应自发性的影响。

1-1 化学热力学研究的对象

热力学是研究能量转换过程中所遵循规律的科学。把热力学原理用来研究化学反应中能量的变化规律,就成为化学热力学。化学热力学主要研究和解决化学反应中能量的转化问题和化学反应自发进行的方向和限度问题。

化学热力学可判断物质间能否发生化学反应。例如空气中有取之不尽的氮和氧,是否可利用氮与氧作用生成氧化氮,从而生产工业上需要的硝酸呢?通过热力学计算,知道氮和氧在常温常压下是不可能发生反应的,不必枉费心机为其寻找催化剂,但在高温下两者能发生反应,从而引导人们研究创造一个高温条件,实现了以空气为原料制得硝酸。热力学也可告诉我们,化学反应一旦发生,将有怎样的能量变化,对于能量变化表现为吸热的化学反应,在其反应过程中就得不断供给热量。热力学还能告诉我们化学反应能否进行到底。例如由氮和氢合成氨的反应,通过热力学研究不论设计多大的合成塔,使两种气体充分接触,其合成反应也不可能进行到底,只可能创造一些条件使转化率提高。

热力学讨论大量质点的平均行为,即讨论物质的宏观性质,而不涉及个别或少数分子、原子的微观性质,因而应用热力学方法研究化学进程时,并不依赖物质结构的知识,只需知道过程的始终态和外界条件,而无需知道过程的机理。在热力学研究中也不涉及时间的概念。因此热力学只能告诉我们在一定条件下反应能否进行,而不能告诉我们反应如何进行,以及反

应进行的速度。

1-2 基本概念

1-2-1 体系和环境

自然科学研究的对象是千变万化的物质世界，各种物质之间总是有或多或少的联系，为了研究方便，常取其一部分物质作为研究的对象，这一部分物质称为体系，而体系以外的其他部分称为环境。例如我们研究盐酸和氢氧化钠在水溶液的反应，那么这个溶液就是体系，而与之有联系的其他部分如烧杯、玻璃棒、液面上的空气等，都是环境。

体系和环境之间往往要进行物质和能量的交换。按照交换情况的不同，可将体系分为三种类型：

(1) 敞开体系：即和环境之间，既有物质交换，又有能量交换的体系。例如，有一个敞口的广口瓶，内盛有一定量的水，则这个盛有水的广口瓶就可以看作是敞开体系。因为这时在瓶内外除有热量交换外，还不断产生水的蒸发和气体的溶解。

(2) 封闭体系：即和环境之间，只有能量交换，而没有物质交换的体系。例如，在上述广口瓶上再加上一个塞子，就成为封闭体系。因为水的蒸发作用和气体的溶解作用都在体系内部进行，而在体系和环境之间仅有能量交换。

(3) 孤立体系：即和环境之间，既没有物质交换，也没有能量交换的体系。例如，将上述广口瓶改成杜瓦瓶，则就成为孤立体系。孤立体系只是科学的抽象。事实上，严格的孤立体系是没有的，只有近似地实现。

1-2-2 状态和状态函数

一个人的健康状态常用体温、脉搏、血压等物理量来说明，一个体系的状态也可用一系列物理量来确定。如理想气体的状态是由压力 P 、体积 V 、温度 T 和物质的量 n 4 个物理量来确定。如果其中一个或多个物理量发生改变，则体系的状态也随之改变，即由一种状态转变成另一种状态。

这些确定体系热力学状态的物理量（如 P 、 V 、 T 、 n ）称之为状态函数。状态函数的特征是：(1) 体系状态一定时状态函数有一定的值；(2) 体系状态发生变化时，状态函数的变化只取决于体系的起始状态和最终状态，而与变化的途径无关；(3) 体系恢复到原来状态时，状态函数则恢复到原值。这三个相互联系着的特征，可用 4 句话来概括：“状态函数有特征，状态一定值一定，殊途同归变化等，周而复始变化零。”如果一个物理量具有这三个特征中的任何一个，而且在任何过程中无一例外，那么它必然是一个状态函数。例如当水（或任何其他体系）的状态一定时，水的温度是一定的（状态一定值一定），所以温度是状态函数。当然，如果将水由 298K 直接加热到 303K，或先将水由 298K 冷却到 273K，然后再加热到 308K，不管通过这两种途径中的哪一个，变化前后温度差都是一样的（殊途同归变化等）。而且如果水由 298K 的状态经过任何一个循环过程又回到 298K 的状态的话，温度差值自然都是零了（周而复始变化零）。

体系各个状态函数之间又是互相联系，互相制约的。因此确定了几个状态函数之后，剩余的一个状态函数也就随之而定。例如一种气体，如果知道了压力、体积、温度、物质的量

这四个状态函数中的任意三个，就能用状态方程式来确定第四个状态函数。

1-2-3 热和功

热和功是体系状态变化时与环境交换能量的两种不同形式。当体系和环境之间存在着温度差时，两者之间传递的能量称为热，常以符号 q 表示。

除热以外，体系与环境间传递的所有其他形式的能量统称为功，常以符号 w 表示。

功有多种形式。通常分为膨胀功和非膨胀功两大类。由于体系的体积变化反抗外力作用而与环境交换的功称为膨胀功。除膨胀功以外的其他功，如电功、表面功等非体积变化所作的功，统称为非膨胀功。在一般化工生产中，遇到的主要是膨胀功，非膨胀功或者不存在，或者小到可以忽略不计，所以本章涉及的只是膨胀功。气体反抗恒定外压所做的膨胀功可计算如下：

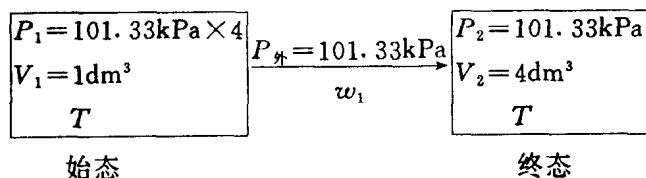
$$w = P_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

其中 $P_{\text{外}}$ 为气体在膨胀过程中所承受的外压， $\Delta V = (V_{\text{终态}} - V_{\text{始态}})$ 为气体在过程中体积的变化。

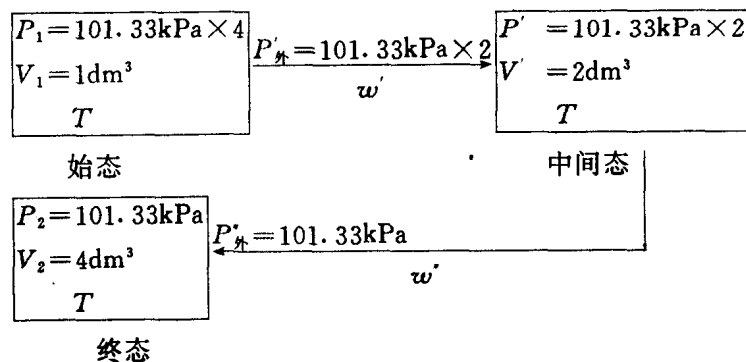
热和功总是与体系所进行的过程相联系的。它们只有在过程中才会出现，过程一结束，热和功就以体系内部能量的形式储存或放出。由于热和功的数值与变化的途径有关，因此它们不是状态函数。

例如，一定量的理想气体经过下述两个途径从同一始态 ($101.33\text{kPa} \times 4, 1\text{dm}^3$) 在恒温下膨胀达到同一终态 ($101.33\text{kPa}, 4\text{dm}^3$)，体系所作的功是不同的。

途径 I



途径 II



$$w_1 = P_{\text{外}} \Delta V = P_{\text{外}} (V_2 - V_1) = 1 \times 101.33 \times (4 - 1) = 303.99\text{J}$$

$$w' = P'_{\text{外}} (V' - V_1) = 2 \times 101.33 \times (2 - 1) = 202.66\text{J}$$

$$w'' = P'_{\text{外}} (V_2 - V') = 1 \times 101.33 \times (4 - 2) = 202.66\text{J}$$

$$w_2 = w' + w'' = 202.66 + 202.66 = 405.32\text{J}$$

从上面的计算可以看出， $w_2 > w_1$ ，说明从同一始态经过不同途径到达同一终态，体系所做的功是不相同的。而且分两步膨胀比一步膨胀所做的功多。如果采取更多分步膨胀的途径，所做的功还要增多，所以功是与途径有关的物理量。在上述恒温过程的两个途径中，体系分别

环境做功 w_1 和 w_2 ，同时体系一定从环境分别吸收热量 q_1 和 q_2 。因为 $w_2 > w_1$ ，则 $q_2 > q_1$ 。否则体系就不会从同一始态到达同一终态。所以，热也是与途径有关的物理量。

热和功的单位均为能量单位。在 SI 单位制中，统一规定为焦耳 (J) 或千焦 (kJ)。焦耳与帕斯卡 (Pa) · 立方分米 (dm^3) 和卡 (cal) 之间有下列关系：

$$101.33\text{kPa} \cdot 1\text{dm}^3 = 101.33\text{J} = 24.22\text{cal}$$

1.2.4 内能

体系在变化过程中，有热和功两种形式能量的传递，说明任何物质内部都储藏有一定的能量，我们把体系内部所储有的总能量称为内能，用符号 U 表示。内能包括组成物质的分子和原子的移动能、转动能、振动能以及组成原子的电子和核的能量等等。

由于人们对物质内部微粒运动形式的认识尚不彻底，到目前为止，还无法知道体系内能的绝对值。但对热力学来说，重要的不是内能的绝对值，而是其变化值 ΔU 。当体系从一种状态变化到另一种状态时，其内能的变化值是可以测量的。如以 U_1 表示体系在某一状态时的内能， U_2 表示经过变化后的另一种状态时的内能，则该过程内能的变化值 $\Delta U = U_2 - U_1$ 。

内能既然是体系内部能量的总和，在一定状态下，就应有一定的数值，其变化值，只决定于始态和终态，而与变化的途径无关。因此内能是一个状态函数。

1-3 能量守恒与转化

人们经过长期的实践证明“自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，可以从一种形式转化为另一种形式，可以从一种物质传递给另一种物质，在转化和传递过程中总能量不变。”这就是能量守恒定律，在热力学里又称为热力学第一定律。它是自然界的一个普遍规律，对宏观世界或微观世界都是适用的。

根据内能、热和功的概念，就能够得到热力学第一定律的数学表达式。如有一个封闭体系，处于一种特定的内能状态 U_1 ，这个体系从环境吸收了热量 q ，同时对环境作了功 w ，结果使这个体系过渡到一个新的内能状态 U_2 ，按照热力学第一定律，这个体系应该遵守如下关系：

$$U_2 = U_1 + (q - w)$$

$$\text{或} \quad U_2 - U_1 = \Delta U = q - w \quad (1-1)$$

式 (1-1) 是热力学第一定律的数学表达式。此式的物理意义是，在封闭体系中，体系状态从始态变到终态时，其内能的变化 (ΔU) 值，等于体系从环境吸收的热 q 减去体系对环境所做的功 w 。

如前所述，内能是状态函数，而热和功却不是状态函数。习惯上用大写符号来代表状态函数，如 U 、 P 、 T 等，而用小写符号来代表非状态函数，如 q 和 w 等。

在热力学中用热和功的正负号来表示以热或功的形式传递能量的方向。规定如下：

体系吸收热量 (q) 和体系对环境做功 (w) 为正值；

体系放出热量 (q) 和环境对体系做功 (w) 为负值。

q 为正值 ($q > 0$)，体系吸收了热，即体系增加了能量；

q 为负值 ($q < 0$)，体系放出了热，即体系失去了能量。

w 为正值 ($w > 0$)，体系对环境作了功，即体系失去了能量；

w 为负值 ($w < 0$), 环境对体系作了功, 即体系增加了能量。

[例 1-1] 如果内能为 U_1 的某一体系吸收了 600J 热量, 并对环境作了 450J 的功。求:
(1) 此体系内能变化是多少? (2) 在新的状态下体系的内能 U_2 是多少?

解: (1)
$$\Delta U = q - w$$
$$= 600\text{J} - 450\text{J} = 150\text{J}$$

(2)
$$U_2 - U_1 = \Delta U_{\text{体系}} = 150\text{J}$$
$$U_2 = U_1 + 150\text{J}$$

[例 1-2] 某体系的内能与上题相同, 也是 U_1 。如果我们输入体系 100J 热量, 并对体系作 50J 的功, 问在新的状态下, 体系的内能 U_2 为多少?

解:
$$\Delta U = U_2 - U_1 = q - w$$
$$\Delta U = 100\text{J} - (-50\text{J}) = 150\text{J}$$
$$U_2 = U_1 + 150\text{J}$$

由上述 2 例可以清楚看出, 体系的始态 (U_1) 和终态 ($U_1 + 150\text{J}$) 相同, 尽管变化的途径不同 (q 和 w 不同), 而 ΔU 都是相同的。

1-4 化学反应的热效应

化学反应进行时总是伴随着热量的吸收或放出。吸收热量的反应, 称为吸热反应; 放出热量的反应, 称为放热反应。把热力学第一定律具体应用到化学反应上, 定量地研究化学反应中热量变化规律的学科, 称为热化学。

在热化学中, 常将始态和终态温度相同, 只做膨胀功的过程中, 体系吸收或放出的热称为热效应。

1-4-1 恒容过程的热效应

在密闭容器中进行反应, 体积保持不变, 就是恒容过程。这一过程中, $\Delta V = 0$ 。

按热力学第一定律: $\Delta U = q - w$

由于体系只做膨胀功, $w = P \cdot \Delta V$

而 $\Delta V = 0$, 则 $w = 0$, 故 $\Delta U = q_v$ (1-2)

式 (1-2) 中的热量用 q_v 表示, 右下角的 V 表示恒容过程, 以与其他过程的热量变化相区别。 q_v 即为恒容热效应。

式 (1-2) 的物理意义是, 在恒容条件下进行的化学反应, 其热效应等于体系的内能变化量。

1-4-2 恒压过程的热效应

多数化学反应是在恒压条件下进行的。例如, 在敞口容器中液体的反应, 以及在恒定压力下气体的反应 (体系压力与外界压力相等) 等, 都属于恒压过程。如果只涉及膨胀功, 则热力学第一定律可改写成:

$$\Delta U = q - w = q - P \cdot \Delta V$$

恒压过程的热效应记为 q_p , 则

$$q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

如将变化前后的内能和体积分别表示为 U_1 、 U_2 和 V_1 、 V_2 ，则：

$$q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (1-3)$$

这表明，恒压过程的热效应 q_P 的大小，只决定于始态的 $U_1 + PV_1$ 和终态的 $U_2 + PV_2$ 的值，而与途径无关。 U 、 P 和 V 都是状态函数，因此，可引进一个新的状态函数来表示这三者之间的关系。这个新状态函数命名为焓，用符号 H 表示，其关系式为：

$$H = U + PV \quad (1-4)$$

如体系发生变化，则焓的变化值为：

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

由于过程是在恒压条件下进行的，压力是常数，上式可改写为：

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

$$\text{式 } \Delta H = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (1-5)$$

比较式 (1-3) 和式 (1-5) 可得出：

$$q_P = \Delta H \quad (1-6)$$

式 (1-6) 的物理意义是：在恒压条件下进行的化学反应，其热效应等于体系的焓变化量。

由于物质内能的绝对值无法测知，所以焓的绝对值也无法确定。但这不影响对热力学问题的讨论，因为实际需要的是状态变化时，焓的变化值。

在恒压过程中，如果体系从环境吸热， ΔH 为正值；如果体系向环境放热，则 ΔH 为负值。所以对化学反应来说，如果是吸热反应，则生成物的焓值的总和大于反应物焓值的总和：

$$\sum H_{\text{生成物}} > \sum H_{\text{反应物}}$$

相反，如果是放热反应，则：

$$\sum H_{\text{生成物}} < \sum H_{\text{反应物}}$$

1-4-3 恒容热效应与恒压热效应的关系

实验室中用“量热计”测得的反应热是恒容热效应 q_V ，而大多数化学反应是在恒压下进行的，须用恒压热效应 q_P 来表示过程中热量的变化，因此 q_V 与 q_P 应当能互相换算。按：

$$H = U + PV$$

在恒压条件下： $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$

显然，恒压热效应与恒容热效应数值的差别，就是反应在恒压过程中所做的膨胀功。液态物质和固态物质的反应，其体积变化很小， $P \cdot \Delta V$ 项可以忽略不计，此时， $\Delta H \approx \Delta U$ ，即两种热效应相等。当反应中有气态物质参加时，则 $P \cdot \Delta V$ 项必须计入。根据气体状态方程式，在恒温恒压下，反应前后气体体积的变化，必相应于其“物质的量”的变化，即：

$$P\Delta V = (\Delta n_g) RT$$

其中， Δn_g 是反应前后气体“物质的量”的改变，即气态生成物的“物质的量” n_2 ，与气态反应物的“物质的量” n_1 之差：

$$\Delta n_g = n_2 - n_1$$

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta U + (\Delta n_g) RT$$

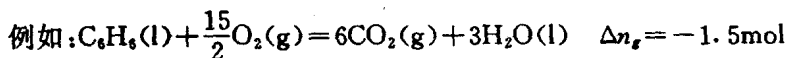
$$\text{或 } q_P = q_V + (\Delta n_g) RT \quad (1-7)$$

如 $\Delta n_g > 0$ ，气体膨胀，体系对外作功。如为放热反应，则恒压时放热比恒容时放热少。

例如： $\text{NaClO}_3(\text{s}) = \text{NaCl}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta n_g = 1.5\text{mol}$

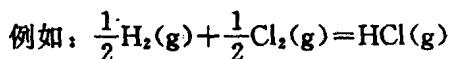
恒 容	恒 压
$\Delta U = -53.8 \text{ kJ}$ 体系放出的热	$\Delta H = -50.1 \text{ kJ}$ 体系放出的热
	$\Delta n_g RT = 3.7 \text{ kJ}$ 体系对外所作的功

如 $\Delta n_g < 0$, 气体压缩, 环境对体系作功, 对放热反应来说, 则恒压时放热比恒容时放热为多。



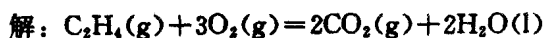
恒 容	恒 压
$\Delta U = -3264 \text{ kJ}$	$\Delta U = -3264 \text{ kJ}$
	$\Delta n_g RT = -4 \text{ kJ}$ 环境对体系所作之功
	$\Delta H = -3268 \text{ kJ}$

如 $\Delta n_g = 0$, 气体体积无变化, 则 $\Delta H = \Delta U$ 。



$$\Delta H = \Delta U = -92.3 \text{ kJ}$$

[例 1-3] 290K 时, 将 1mol 乙烯和适量氧装入一密闭容器中, 使之完全燃烧, 测得恒容热效应为 -1390.2 kJ。求其恒压热效应。



$$\Delta n_g = 2 \text{ mol} - (1 + 3) \text{ mol} = -2 \text{ mol}$$

$$q_p = q_v + \Delta n_g RT$$

$$= -1390.2 \text{ (kJ)} - \frac{2 \text{ (mol)} \times 8.314 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 290 \text{ (K)}}{1000}$$

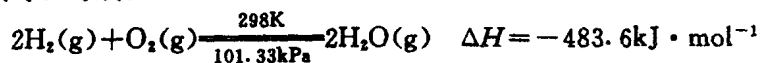
$$= -1395.0 \text{ kJ}$$

1-4-4 反应热效应的计算

化学反应的热效应可以通过实验方法测得, 但有些反应由于反应速度太慢, 所需时间太长, 测量热量时容易因热量辐射散失而带来较大的误差; 有些反应的热效应没有妥当的实验方法进行测量, 必须依据热化学方程式及有关能量变化定律从理论上进行计算。

一、热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式, 称为热化学方程式。例如合成水 (g) 的热化学方程式可以写成:

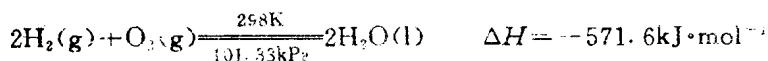
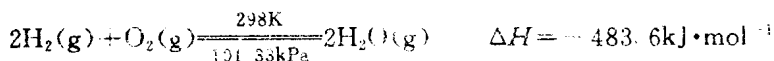
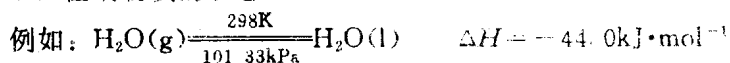


该式表明, 在温度为 298K, 诸气体压力均为 101.33 kPa 时进行恒温恒压反应, 每消耗 2mol H_2 (g) 及 1mol O_2 (g), 生成 2mol H_2O (g) 时, 反应放出的热量为 483.6 kJ。可简述成, 每消耗 1mol

[$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$] (表示基本单元为两个氢分子和一个氧分子的组合体) 或每产生 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时放热 483.6kJ 。故其焓变为 $-483.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

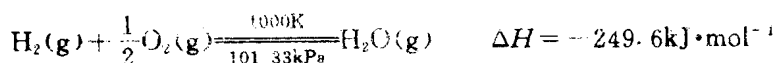
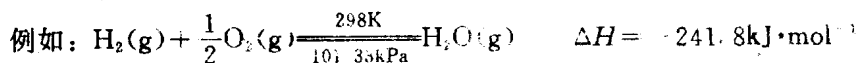
由此可见, 书写热化学方程式必须注意以下几点, 因为它们与反应的热效应有关。

(1) 注明物质的状态

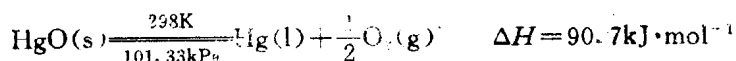
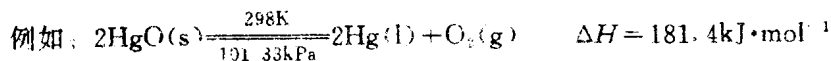


通常以 g 表示气态 (gas), l 表示液态 (liquid), aq 表示水溶液 (aqueous solution), s 表示固态 (solid) 等。对于固态, 若有几种晶形, 还要注明, 如 C (石墨)、 C (金刚石)。

(2) 注明温度和压力



(3) 注明物质的“物质的量”



二、盖斯定律

19世纪40年代, 在热力学定律建立之前, 盖斯从大量实验事实中归纳出一条重要的经验定律——盖斯定律。这一定律指出, 化学反应不管是一步完成或是分几步完成, 其热效应总是相同的。这实际是说, 化学反应的热效应只决定于始态和终态, 而与所经历的途径无关。因此, 盖斯定律是热力学第一定律的特殊形式。热量虽不是状态函数, 但在只做膨胀功的条件下, 在恒容或恒压过程中, 其变化量的数值分别和内能变化量的数值、焓变化量的数值相等, 即:

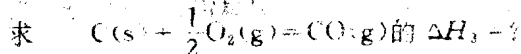
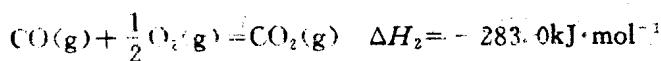
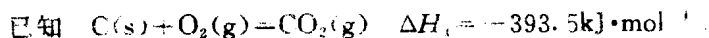
$$q_v = \Delta U \quad q_p = \Delta H$$

由于内能 U 和焓 H 都是状态函数, 所以恒容热效应 q_v 和恒压热效应 q_p 的数值也只决定于始态和终态, 而与反应物变化为生成物的途径无关。然而化学反应一般是在恒压条件下进行, 故常用 ΔH 表示热量的变化。

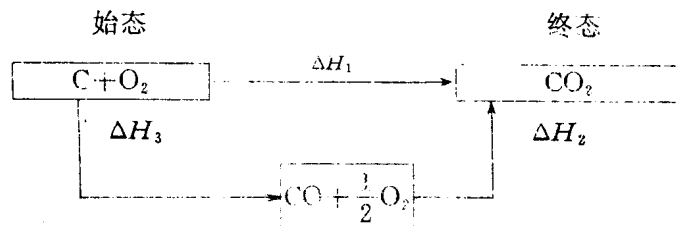
盖斯定律有着广泛的应用。利用一些反应热效应的数据, 就可以间接地计算出另一些反应的反应热。尤其是不易直接准确测定或根本不能直接测定的反应热效应, 更需要利用盖斯定律进行计算。

例如 C 和 O_2 化合生成 CO 反应的热效应是很难准确测定的, 因为在反应过程中不可避免地有一些 CO_2 生成。但是 C 和 O_2 化合生成 CO_2 以及 CO 和 O_2 化合生成 CO_2 反应的热效应很容易测定, 因而可利用盖斯定律把生成 CO 反应的热效应计算出来, 具体方法如下:

(1) 热力学循环法



将这三个反应的关系用图表示如下:



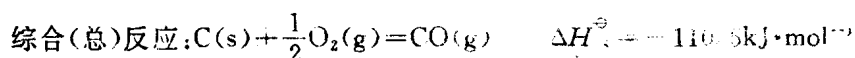
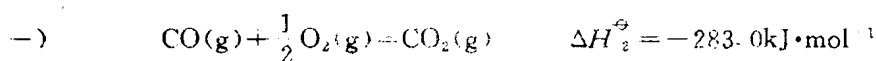
根据盖斯定律, 一步反应的热效应 ΔH , 应该等于两步反应的热效应之和 $\Delta H_2 + \Delta H_3$, 即,

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

所以 $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$

$$= -393.5 - (-283.0) = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 综合(总)反应法



必须指出, 在计算过程中, 把相同物质项消去时, 不仅物质种类必须相同, 而且状态(即物态、温度、压力)也要相同, 否则不能相消。

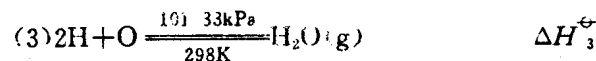
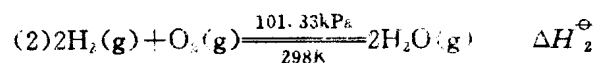
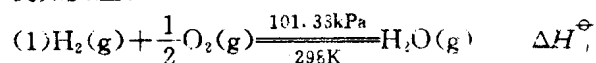
盖斯定律更重要的应用是, 利用若干已经实验测定的基本热效应数据, 计算化学反应的热效应。

三、由标准生成焓计算反应的热效应

为了方便地进行反应的热效应计算, 人们规定了物质的热力学标准态。凡是在101.33kPa压力下的纯固体、纯液体或理想状态的纯气体都是物质的标准态。

在恒温及101.33kPa的标准态下, 由稳定的纯单质生成1mol某物质时, 其恒压热效应称为该物质的标准生成焓, 以符号 $\Delta H_f^\ominus$ 表示(上标“ $\ominus$ ”表示标准态, 下标“T”表示生成反应的温度)。通常使用的是298K时测定的标准生成焓 $\Delta H_{f,298}^\ominus$ (一般简称为 $\Delta H_f^\ominus$) 数据, 其单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

例如反应:



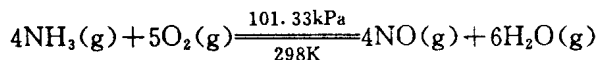
其中反应(1)的 $\Delta H_1^\ominus$ 是 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准生成焓, 而反应(2)的 $\Delta H_2^\ominus$ 不是 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准生成焓, 因它生成2mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 而不是1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; 反应(3)的 $\Delta H_3^\ominus$ 也不是 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准生成焓, 因该反应的反应物 H 和 O 都不是稳定单质。

所谓稳定单质是指处于标准态下同一种元素所形成的若干单质中较稳定的一种。例如, 由碳元素所形成的单质中, 以石墨较稳定, 所以把石墨作为碳元素的稳定单质, 稳定单质的标准生成焓规定为零。如

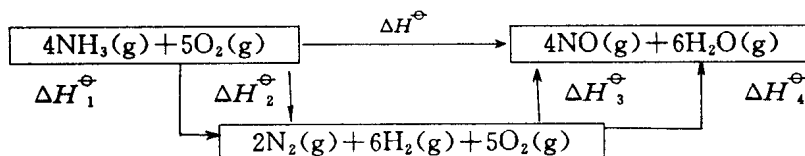
$$\Delta H_{f, \text{H}_2, \text{g}}^\ominus = 0 \quad \Delta H_{f, \text{Br}_2, \text{l}}^\ominus = 0 \quad \Delta H_{f, \text{O}_2, \text{g}}^\ominus = 0$$

一些物质的标准生成焓列于附录六。

有了标准生成焓数据, 就可以计算任何化学反应的热效应。例如欲求反应:



的 $\Delta H^\ominus$ 值, 从反应物到生成物, 可以设计以下两个不同的途径来实现。其关系如下图所示:



一条途径是由反应物直接生成生成物; 另一条途径是由反应物分解为稳定单质, 然后再生成生成物。图中 $\Delta H^\ominus_1$ 是 4mol NH_3 分解为 2mol N_2 和 6mol H_2 的热效应, 不难想象它是 4 倍的 NH_3 的生成焓的负值, 即 $\Delta H^\ominus_1 = -4\Delta H^\ominus_{f,\text{NH}_3(\text{g})}$; 同理有 $\Delta H^\ominus_2 = -5\Delta H^\ominus_{f,\text{O}_2(\text{g})}$, $\Delta H^\ominus_3 = 4\Delta H^\ominus_{f,\text{NO}(\text{g})}$, $\Delta H^\ominus_4 = 6\Delta H^\ominus_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ 。根据盖斯定律, 各热效应之间的关系应为:

$$\Delta H^\ominus_{298} = \Delta H^\ominus_1 + \Delta H^\ominus_2 + \Delta H^\ominus_3 + \Delta H^\ominus_4$$

$$\text{或 } \Delta H^\ominus_{298} = -4\Delta H^\ominus_{f,\text{NH}_3(\text{g})} - 5\Delta H^\ominus_{f,\text{O}_2(\text{g})} + 4\Delta H^\ominus_{f,\text{NO}(\text{g})} + 6\Delta H^\ominus_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$$

经整理得:

$$\Delta H^\ominus_{298} = (4\Delta H^\ominus_{f,\text{NO}(\text{g})} + 6\Delta H^\ominus_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}) - (4\Delta H^\ominus_{f,\text{NH}_3(\text{g})} + 5\Delta H^\ominus_{f,\text{O}_2(\text{g})})$$

上式前两项为生成物的标准生成焓的总加和, 后两项为反应物的标准生成焓的总加和。如写成通式即为:

$$\Delta H^\ominus_{298} = \sum \Delta H^\ominus_{f,\text{生成物}} - \sum \Delta H^\ominus_{f,\text{反应物}} \quad (1-8)$$

式 (1-8) 就是由标准生成焓求反应热效应的计算公式。

再回到上题, 从附录六中查得各物质的标准生成焓为:

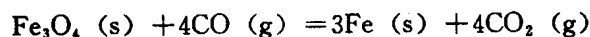
$$\Delta H^\ominus_{f,\text{NH}_3(\text{g})} = -46.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H^\ominus_{f,\text{O}_2(\text{g})} = 0,$$

$$\Delta H^\ominus_{f,\text{NO}(\text{g})} = 90.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H^\ominus_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = -241.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

所以欲求反应的热效应为:

$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus_{298} &= [4 \times 90.4 + 6 \times (-241.8)] - [4 \times (-46.2) + 5 \times 0] \\ &= -904\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

[例1-4] 求 298K、101.33kPa 下, 下列反应的热效应:



解: 由附录六查得以下标准生成焓:

$$\Delta H^\ominus_{f,\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})} = -1120.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H^\ominus_{f,\text{CO}(\text{g})} = -110.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ominus_{f,\text{CO}_2(\text{g})} = -393.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

根据式 (1-8), 该反应的热效应为:

$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus_{298} &= 4\Delta H^\ominus_{f,\text{CO}_2(\text{g})} - (\Delta H^\ominus_{f,\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})} + 4\Delta H^\ominus_{f,\text{CO}(\text{g})}) \\ &= 4(-393.5) - [-1120.9 + 4(-110.5)] \\ &= -11.10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

应当注意, $\Delta H^\ominus_f$ 的单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算反应物或生成物的标准生成焓的总和时, 要乘