



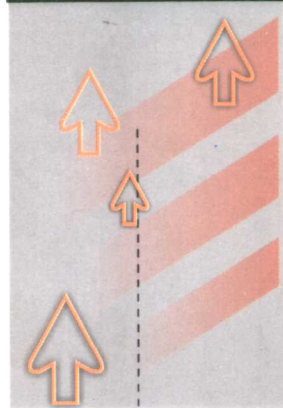
# 无机化学

【高教·大连理工·第四版】

许国根 编

●重点、难点解读 ●习题全解

# 全析 精解



西北工业大学出版社

~~打~~  
~~打~~  
~~打~~

# 无机化学

(高教·大连理工·第四版)

## 全 析 精 解

许国根 编

西北工业大学出版社

**【内容简介】** 本书是大连理工大学无机化学教研室主编的《无机化学》(第四版)教材的教学参考书。全书针对无机化学教学的基本内容,对其重点和难点问题进行了简单扼要的论述,并给出了教材习题的全部详细解答。附录提供了课程模拟试题和硕士研究生入学考试模拟试题,供读者检验学习效果和应考练习时参考。

本书可作为理工科学生学习无机化学课程的教学参考书,也可作为备考相关专业硕士研究生及大专、成教、函授、电大、职大等化学相关专业学生的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机化学全析精解/许国根编. —西安:西北工业大学出版社, 2007. 8

ISBN 978-7-5612-2229-4

I. 无… II. 许 III. 无机化学—高等学校—教学参考资料  
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 083753 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpu.com

印刷者:陕西丰源印务有限公司

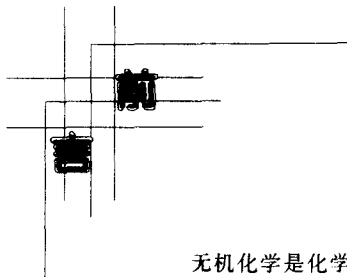
开 本:850 mm×1 168 mm 1/32

印 张:8.125

字 数:265 千字

版 次:2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 次印刷

定 价:11.00 元



无机化学是化学各专业的一门重要基础课,也是学生步入大学后遇到的第一门化学方面的课程。无机化学的内容较多,涉及的知识较广,随着科学的发展,其内容的变化也很大。为了使學生更准确地把握、理解无机化学的内容,提高学生学习化学知识的兴趣,我们以高等教育出版社出版的大连理工大学无机化学教研室主编的《无机化学》(第四版)教材为模板编写了本书。

本书依据教材的基本内容,简明阐述了各章内容的重点和难点,目的在于帮助读者深刻理解无机化学教学的基本内容,牢固掌握基础知识和基本原理,为后续课程的学习打下一个良好的基础,并给出了教材各章全部习题的详细解答,为读者学习和授课提供方便。附录中精心编写了课程考试模拟试题和硕士研究生入学考试模拟试题,可供教师选作考题时参考或作为课外习题之用,也可作为读者检验学习效果和应考练习时的参考。

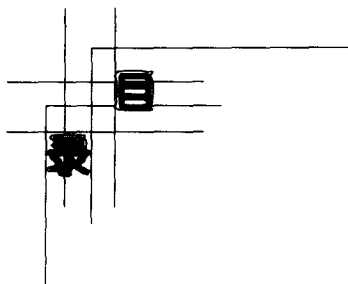
本书虽是以大连理工大学无机化学教研室主编的《无机化学》(第四版)为模板,但对使用其他版本《无机化学》教材进行学习的读者也具有重要的参考价值。通过本书的学习,不仅仅使读者掌握本教材教学的内容,更主要的是帮助学生全面理解和掌握无机化学课程的教学内容,而后者是编写本书最主要的目的。

在本书的编写过程中,得到了西北工业大学出版社的大力支持和积极帮助,在此表示诚挚的感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在错误和疏漏之处,敬请各位读者不吝赐教和指正。

**编 者**

2007年4月于西安



<b>第 1 章 气体</b> .....	1
1.1 重点、难点解读.....	1
1.2 习题全解.....	2
<b>第 2 章 热化学</b> .....	8
2.1 重点、难点解读.....	8
2.2 习题全解.....	11
<b>第 3 章 化学动力学基础</b> .....	19
3.1 重点、难点解读.....	19
3.2 习题全解.....	21
<b>第 4 章 化学平衡 焓和 Gibbs 函数</b> .....	33
4.1 重点、难点解读.....	33
4.2 习题全解.....	36
<b>第 5 章 酸碱平衡</b> .....	48
5.1 重点、难点解读.....	48
5.2 习题全解.....	56
<b>第 6 章 沉淀—溶解平衡</b> .....	70
6.1 重点、难点解读.....	70
6.2 习题全解.....	72
<b>第 7 章 氧化还原反应 电化学基础</b> .....	82
7.1 重点、难点解读.....	82
7.2 习题全解.....	85
<b>第 8 章 原子结构</b> .....	101
8.1 重点、难点解读.....	101
8.2 习题全解.....	105

## 2 无机化学全析精解

<b>第 9 章 分子结构</b> .....	110
9.1 重点、难点解读 .....	110
9.2 习题全解 .....	115
<b>第 10 章 固体结构</b> .....	121
10.1 重点、难点解读 .....	121
10.2 习题全解 .....	126
<b>第 11 章 配合物结构</b> .....	131
11.1 重点、难点解读 .....	131
11.2 习题全解 .....	134
<b>第 12 章 s 区元素</b> .....	141
12.1 重点、难点解读 .....	141
12.2 习题全解 .....	143
<b>第 13 章 p 区元素(一)</b> .....	150
13.1 重点、难点解读 .....	150
13.2 习题全解 .....	154
<b>第 14 章 p 区元素(二)</b> .....	162
14.1 重点、难点解读 .....	162
14.2 习题全解 .....	169
<b>第 15 章 p 区元素(三)</b> .....	174
15.1 重点、难点解读 .....	174
15.2 习题全解 .....	178
<b>第 16 章 d 区元素(一)</b> .....	184
16.1 重点、难点解读 .....	184
16.2 习题全解 .....	190
<b>第 17 章 d 区元素(二)</b> .....	202
17.1 重点、难点解读 .....	202
17.2 习题全解 .....	209
<b>第 18 章 f 区元素</b> .....	219
18.1 重点、难点解读 .....	219
18.2 习题全解 .....	222
<b>附录</b> .....	226
课程考试模拟试题(一) .....	226

课程考试模拟试题(二) .....	232
课程考试模拟试题(三) .....	236
硕士研究生入学考试模拟试题(一) .....	240
硕士研究生入学考试模拟试题(二) .....	243
硕士研究生入学考试模拟试题(三) .....	248

# 第 1 章

# 气 体

## 1.1 重点、难点解读

### 1. 理想气体状态方程式

$$pV = nRT$$

此方程只适用于理想气体。理想气体是假设气体分子本身没有体积,分子间也没有相互作用。这是一种理想状况。对于实际气体只有在低压高温下才可近似按理想气体处理。

### 2. 气体混合物

#### (1) 分压定律

$$p = \sum_B p_B \quad p_B = x_B p$$

式中,  $p_B$  为 B 组分气体的分压;  $p$  是混合气体的总压,  $x_B$  是 B 组分气体的摩尔分数。

#### (2) 分体积定律

$$V = \sum_B V_B \quad V_B = x_B V$$

式中,  $V_B$  是 B 组分单独存在并且有与混合气体相同温度和压力时占有的体积。

### 3. 气体分子运动论

#### (1) 分子的速度分布。气体的方均根速度

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

平均速率

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

最大几速速率

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

式中,  $M$  为气体的摩尔质量。根据上式可求出同一温度下两种不同气体分子的方均根速度之比(速度比)。



## 2 无机化学全析精解

$$\frac{v(A)}{v(B)} = \sqrt{\frac{M(B)}{M(A)}}$$

(2) 理想气体状态方程和分子运动论的关系

$$pV = \frac{1}{3} m M \bar{v}^2$$

式中,  $\bar{v}$  称为方均速率, 即气体分子的各种速率平方的平均值。

### 4. 真实气体

实际气体分子是有一定的形状和大小的, 并且分子间有作用力。

范德华气体状态方程式

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

式中,  $a$ ,  $b$  是气体的物性常数, 随气体不同而异。

## 1.2 习题全解

1. 成年人每次呼吸大约 500 mL 空气, 若空气压力为 100 kPa, 温度为 20°C, 则其中有多少氧分子?

解 
$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 500 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293.15} = 0.0205 \text{ mol}$$

则分子数为 
$$n' = 0.0205 \times 6.02 \times 10^{23} = 1.23 \times 10^{22}$$

2. 汽车发动机的气缸体积为 0.500 L。如果用汽油蒸气和空气的混合物充至压力为 0.10 MPa。假定温度恒定, 将混合气体压缩至 57 mL(点火之前), 则其压力为多少?

解 
$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{0.1 \times 0.500}{0.057} = 0.88 \text{ MPa}$$

3. 潜水员的肺中可容纳 6.0 L 空气, 在某深海中的压力为 980 kPa。在温度 37°C 条件下, 如果潜水员很快升至水面, 压力为 100 kPa, 则他的肺将膨胀至多大体积? 这样安全吗?

解 
$$V_2 = \frac{980 \times 6.0}{100} = 58.80 \text{ L} \quad \text{不安全}$$

4. 氧气钢瓶的容积为 40.0 L, 压力为 10.1 MPa, 温度为 27°C。计算钢瓶中氧气的质量。

解 
$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{10.1 \times 10^3 \times 40.0}{8.314 \times 300} = 0.162 \times 10^3 \text{ mol}$$

则  $n(\text{O}_2) = nM(\text{O}_2) = 0.162 \times 10^3 \times 32 = 5.18 \text{ kg}$

5. 丁烷  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  是一种易液化的气体燃料, 计算在  $23^\circ\text{C}$ ,  $90.6 \text{ kPa}$  下, 丁烷气体的密度。

解 
$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{90.6 \times 58.01}{8.314 \times 296} = 2.14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

6. 某气体化合物是氮的氧化物, 其中含氮的质量分数  $w(\text{N}) = 30.5\%$ ; 某一容器中充有该氮氧化物的质量是  $4.107 \text{ g}$ , 其体积为  $0.500 \text{ L}$ , 压力为  $202.65 \text{ kPa}$ , 温度为  $0^\circ\text{C}$ 。试求: (1) 在标准状况下, 该气体的密度; (2) 该氧化物的相对分子质量  $M_r$  和化学式。

解 (1) 在标准状况下, 该气体的体积为

$$V = \frac{202.65 \times 0.500}{101.325} = 1.00 \text{ L}$$

则密度为 
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4.107}{1} = 4.107 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 
$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{202.65 \times 0.500}{8.314 \times 273.15} = 0.0446 \text{ mol}$$

则 
$$M_r = \frac{m}{n} = \frac{4.107}{0.0446} = 92.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因 
$$n(\text{N}) = \frac{92.0 \times 30.5\%}{14.0} = 2.00$$

$$n(\text{O}) = \frac{92.0 \times (1 - 30.5\%)}{16.0} = 4.00$$

所以该氮氧化物的化学式为  $\text{N}_2\text{O}_4$ 。

7. 在  $0.237 \text{ g}$  某碳氢化合物中, 其  $w(\text{C}) = 80.0\%$ ,  $w(\text{H}) = 20.0\%$ ,  $22^\circ\text{C}$ ,  $756.8 \text{ mmHg}$  下, 体积为  $191.7 \text{ mL}$ 。确定该化合物的化学式。

解 
$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{756.8 \times 101.325 \times 191.7 \times 10^{-3}}{760 \times 8.314 \times 295} = 7.89 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{C}) = \frac{0.237 \times 0.80}{12.0} = 0.0158 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = \frac{0.237 \times 0.20}{1.0} = 0.0474 \text{ mol}$$

$$N(\text{C}) = \frac{n(\text{C})}{n} = \frac{0.0158}{7.89 \times 10^{-3}} = 2.00$$

$$N(\text{H}) = \frac{n(\text{H})}{n} = \frac{0.0474}{7.89 \times 10^{-3}} = 6.01$$

所以分子式为  $C_2H_6$ 。

8. 在火星赤道附近中午时,温度为  $20^\circ\text{C}$ ,火星大气的主要成分是  $\text{CO}_2$ ,其压力约为  $5\text{ mmHg}$ ,则其为多少千帕?相同温度下火星上的  $\text{CO}_2$  与地球上的  $\text{CO}_2$  (干空气中,  $x(\text{CO}_2)=0.00033$ ) 相比,何者更接近理想气体?

$$\text{解 压力为 } p = \frac{5}{760} \times 101.325 = 0.667\text{ kPa}$$

地球上  $20^\circ\text{C}$  时大气中  $\text{CO}_2$  的压力为  $p = x p_{\text{总}} = 0.00033 \times 101.325 = 0.0334\text{ kPa}$ ,更接近理想气体。

9. 在容积为  $50.0\text{ L}$  的容器中,充有  $140.0\text{ g}$  的  $\text{CO}$  和  $20.0\text{ g}$  的  $\text{H}_2$ ,温度为  $300\text{ K}$ 。试计算:(1)  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的分压;(2) 混合气体的总压。

$$\text{解 (1) } p(\text{CO}) = \frac{nRT}{V} = \frac{140}{28.0} \times 8.314 \times 300 / 50.0 = 249\text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{nRT}{V} = \frac{20.0}{2} \times 8.314 \times 300 / 50.0 = 499\text{ kPa}$$

$$(2) \text{ 总压为 } p = p_1 + p_2 = p(\text{CO}) + p(\text{H}_2) = 748\text{ kPa}$$

10. 在实验室中用排水法收集制取的氢气。在  $23^\circ\text{C}$ ,  $100.5\text{ kPa}$  压力下,收集了  $370.0\text{ mL}$  的气体( $23^\circ\text{C}$  时,水的饱和蒸气压  $2.800\text{ kPa}$ )。试求(1)  $23^\circ\text{C}$  该气体中氢气的分压;(2) 氢气的物质的量;(3) 若在收集氢气之前,集气瓶中已充有氮气  $20.0\text{ mL}$ ,其温度也是  $23^\circ\text{C}$ ,压力为  $100.5\text{ kPa}$ ;收集氢气之后,气体的总体积为  $390.0\text{ mL}$ 。计算此时收集氢气的分压,与(2)相比,氢气的物质的量是否发生变化?

$$\text{解 (1) } p(\text{H}_2) = 101.325 - 2.800 = 97.7\text{ kPa}$$

$$(2) n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{97.7 \times 0.3700}{8.314 \times 296} = 0.0147\text{ mol}$$

$$(3) p(\text{H}_2) + p(\text{N}_2) = 97.7\text{ kPa}$$

$$n_{\text{总}} = \frac{pV}{RT} = \frac{97.7 \times 0.3700}{8.314 \times 296} = 0.0155\text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 0.0155 - \frac{(100.5 - 2.800) \times 0.020}{8.314 \times 296} = 0.0147\text{ mol}$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} \times P_{\text{总}} = \frac{0.0147}{0.0155} \times 97.7 = 92.7\text{ kPa}$$

与(2)相比,  $n(\text{H}_2)$  不变。

11. 在激光放电池中的气体是由 2.0 mol CO<sub>2</sub>, 1.0 mol N<sub>2</sub> 和 16.0 mol He 组成的混合物, 总压为 0.30 MPa。计算各组分压。

解 
$$p(\text{CO}_2) = \frac{n_{\text{CO}_2}}{\sum n} p_{\text{总}} = \frac{2}{19} \times 0.30 = 0.0316 \text{ MPa}$$

$$p(\text{N}_2) = \frac{1}{19} \times 0.30 = 0.0158 \text{ MPa}$$

$$p(\text{He}) = \frac{16}{19} \times 0.30 = 0.252 \text{ MPa}$$

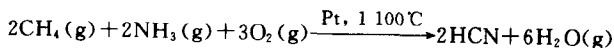
12. 金星(太白星)表面大气压力为  $9.2 \times 10^3$  kPa。其中  $\varphi(\text{CO}_2) = 96.5\%$ ,  $\varphi(\text{N}_2) = 3.5\%$  及少量其他气体。计算 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的摩尔分数和分压。

解 
$$x(\text{CO}_2) = 0.965 \quad x(\text{N}_2) = 0.035$$

$$p(\text{CO}_2) = 0.965 \times 9.2 \times 10^3 = 8.88 \times 10^3 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = 0.035 \times 9.2 \times 10^3 = 3.22 \times 10^3 \text{ kPa}$$

13. 氰化氢(HCN)气体是用甲烷和氨作原料制造的。反应如下:



如果反应物和产物和体积是在相同的温度和相同压力下测定的。计算:

- (1) 与 3.0 L CH<sub>4</sub> 反应需要氨的体积; (2) 与 3.0 L CH<sub>4</sub> 反应需要氧气的体积;  
(3) 当 3.0 L CH<sub>4</sub> 完全反应的, 生成的 HCN(g) 和 H<sub>2</sub>O(g) 的体积。

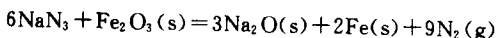
解 在相同的温度和压力下, 组分的摩尔数之比即为体积之比, 所以

$$(1) V_{\text{NH}_3} = \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{CH}_4)} \times V_{\text{CH}_4} = \frac{2}{2} \times 3.0 = 3.0 \text{ L}$$

$$(2) V_{\text{O}_2} = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{CH}_4)} \times V_{\text{CH}_4} = \frac{3}{2} \times 3.0 = 4.5 \text{ L}$$

$$(3) V_{\text{HCN}} = \frac{2}{2} \times 3.0 = 3.0 \text{ L}, \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{6}{2} \times 3.0 = 9.0 \text{ L}$$

14. 为了行车安全, 可在汽车上备有气袋, 以便遭到碰撞时使司机不受到伤害。这种气袋是用氮气充填的, 所用氮气是由叠氮化钠与三氧化二铁在火花的引发下反应生成的。总反应为



在 25°C, 748 mmHg 下, 要产生 75.0 L 的 N<sub>2</sub> 需要叠氮化钠的质量是多少?

解 
$$n(\text{N}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{748 \times 75.0 \times 101.325}{760 \times 8.314 \times 298} = 3.22 \text{ mol}$$

从而可求出需要 NaN<sub>3</sub> 的摩尔数

## 6 无机化学全析精解

$$n(\text{NaN}_3) = \frac{6}{9} \times 3.22 = 2.15 \text{ mol}$$

即

$$w(\text{NaN}_3) = 2.15 \times 65 = 139.6 \text{ g}$$

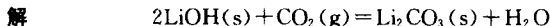
15. 某混合气体中含有  $4.5 \text{ mol Br}_2(\text{g})$  和  $33.1 \text{ mol F}_2(\text{g})$ 。(1) 计算  $x(\text{Br}_2)$ ;(2) 混合物被加热到  $150^\circ\text{C}$  以上,发生反应:  $\text{Br}_2(\text{g}) + 5\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{BrF}_5(\text{g})$ ,当生成  $2.2 \text{ mol BrF}_5(\text{g})$ 时,反应停止。确定此时的  $x(\text{Br}_2)$ 。

解 (1) 
$$x(\text{Br}_2) = \frac{4.5}{4.5 + 33.1} = 0.12$$

(2) 当生成  $2.2 \text{ mol BrF}_5(\text{g})$ 时,消耗掉  $\text{Br}_2$  的摩尔数为:  $\frac{2.2}{2} = 1.1 \text{ mol}$ ,  $\text{F}_2$  的摩尔数为  $5.5 \text{ mol}$

则 
$$x(\text{Br}_2) = \frac{4.5 - 1.1}{3.4 + 27.6 + 2.2} = 0.10$$

16. 一个人每天呼出的  $\text{CO}_2$  相当于标准状况下的  $5.8 \times 10^2 \text{ L}$ 。在空间站的密闭舱中,宇航员呼出的  $\text{CO}_2$  用  $\text{LiOH}(\text{s})$  吸收。写出该反应方程式,并计算每个宇航员的每天需要  $\text{LiOH}$  的质量。



$$n(\text{CO}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{5.8 \times 10^2}{22.4} = 25.9 \text{ mol}$$

则 
$$m(\text{LiOH}) = M(\text{LiOH})n(\text{LiOH}) = 23.95 \times 2 \times 25.9 = 1.24 \times 10^3 \text{ g}$$

17. 地球上物体的逃逸速度为  $112 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计算  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Xe}$  在  $2000 \text{ K}$  的方均根速度。由计算结果可帮助你了解为什么大气中  $\text{He}$  的丰度(含量)最小。

解 
$$v_{\text{rms}}(\text{He}) = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 2000}{4.0026 \times 10^{-3}}} = 3.530 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{\text{rms}}(\text{Ar}) = \sqrt{\frac{M(\text{He})}{M(\text{Ar})}} \times v_{\text{rms}}(\text{He}) = \sqrt{\frac{4.0026}{39.948}} \times 3.530 = 1.117 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{\text{rms}}(\text{Xe}) = \sqrt{\frac{M(\text{He})}{M(\text{Xe})}} \times v_{\text{rms}}(\text{He}) = \sqrt{\frac{4.0026}{131.29}} \times 3.530 = 0.616 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$$

18. 有  $25^\circ\text{C}$ ,  $1.000 \text{ L}$ ,  $0.5000 \text{ mol N}_2$ 。(1) 按理想气体状态方程式计算  $\text{N}_2$  的压力;(2) 根据 Van der Waals 方程式计算  $\text{N}_2$  的压力;(3) 比较两者的相对偏差。

解 (1) 
$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.5 \times 8.314 \times 298}{1} = 1239 \text{ kPa}$$

$$(2) \quad p = \frac{nRT}{V-nb} - a \frac{n^2}{V^2} =$$

$$\frac{0.5 \times 8.314 \times 298}{1 - 0.5 \times 0.03913} - \frac{0.1408 \times 10^3 \times 0.5^2}{(1.000)^2} = 1229 \text{ kPa}$$

$$(3) \quad dr = \frac{1239 - 1229}{1229} \times 100\% = 0.81\%$$

19. 不查表, 确定下列气体:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  中, 其 Van der Waals 常量  $b$  最大的是哪一种气体?

解 一般说, 其摩尔质量比较大的气体, 分子的体积较大, 其分子间力往往也较大, 则  $b$  较大, 因此  $M(\text{C}_3\text{H}_8)$  最大, 则其  $b$  最大。

20. 比较  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  的 Van der Waals 常量  $a$ , 预测分子间力最大的是哪一种气体。

解 与 19 题类似, 常量  $a$  与  $M$  有关。因  $M(\text{CO}_2)$  最大, 则其  $a$  最大, 分子间作用力也最大。

## 第2章

# 热化学

## 2.1 重点、难点解读

### 1. 热力学的基本概念

(1) 系统和环境。被研究的对象称为系统,也称体系。与系统密切相关的其余部分称环境或外界。体系与环境间有实在的物理界面,有时则以想象的范围作为界面。

系统可以分成三类:

敞开系统:系统与环境间既有物质交换,又有能量交换。

封闭系统:系统与环境间只有能量交换而没有物质交换。

隔离系统:体系与环境间既无物质交换又无能量交换。

(2) 状态和状态函数。状态是表征系统的一切宏观性质(温度、压力、体积、密度、内能等)的综合表现。这些宏观性质叫状态性质或状态函数。状态函数是系统状态的单值函数,当系统的状态发生变化时,状态函数也要发生改变,其增量只与始、终状态有关,而与变化的具体途径无关。

(3) 过程与途径。状态随时间变化的经过叫过程。完成一个过程所经历的具体步骤叫途径。根据变化条件的不同,可以有等温、等压、等容(等体积)、绝热(系统与环境间无热量交换)等过程。

(4) 相。任一聚集态、内部均匀的部分称做“相”,它有三个特点:宏观物理性质和化学性质均匀一致,其数量可以任意改变;相与相之间有明显的物理界面。一般系统内不论有多少种气体只可能有一个气相;液体则视互溶程度不同,可以是一相,两相或三相共存。对于固体,一种固体便是一个相。

(5) 功。功是系统状态发生变化时与环境交换能量的一种形式,以符号“ $W$ ”表示。功与途径有关。规定系统对环境作功时, $W < 0$ ;环境对系统作功时, $W > 0$ 。

热力学涉及的功主要是以下两类:

① 体积功:由于系统体积发生变化而与环境交换的功。

对于恒压膨胀过程,有  $W = -P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$

很明显,对于等容过程,有  $W = 0$

② 非体积功:除体积功之外的所有其他形式的功,如电功、表面功等。

(6) 热。热也是系统状态变化时与环境交换能量的一种形式,它是由系统与环境存在温度差而引起的。以符号“ $Q$ ”表示。规定环境向系统传递能量,系统吸热, $Q$ 为正值,即  $Q > 0$ ;系统向系统放热, $Q$ 为负值, $Q < 0$ 。

与功一样,热也不是状态函数。

(7) 内能。内能是系统的总能量,包括系统内质点的动能、位能、电子运动能、原子核能等,以符号“ $U$ ”表示。

内能是状态函数,其值只决定于始、终态,与途径无关。

(8) 焓。定义  $H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$  称做焓。 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ ,  $\Delta H = H_2 - H_1$  为焓变。焓是状态函数。

## 2. 热力学第一定律

系统由始态变化到终态时,内能以量  $\Delta U$  等于系统与环境传递的热和功的总和。即

$$\Delta U = Q + W$$

## 3. 焓变与热化学方程式

(1) 标准态。对纯固体或纯液体定义:压力为  $100 \text{ kPa}(p^\ominus)$  和温度为  $T$  的状态为标准态。

对纯气体,则选择温度  $T$  时,压力为  $p^\ominus$  时,具有理想气体性质的状态作为标准态,这是一种假想状态。对液体溶液中溶剂和溶质的标准态——对于溶剂 A 即为  $p^\ominus$  时纯物质 A 的状态;而对于溶质 B,如果其浓度用质量摩尔浓度  $m$  表示,则其标准态是  $m_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,且能满足亨利定律的状态,这是一个假想态。

(2) 反应进度。对于一个任意反应



当  $t=0$  时  $n_D^0 \quad n_E^0 \quad n_F^0 \quad n_G^0$

不  $t=t$  时  $n_D \quad n_E \quad n_F \quad n_G$

定义反应进度

$$\xi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B - n_B^0}{\nu_B}$$



由此可得 
$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

式中下标 B 代表任一组分,  $n_B^0$  是任一组分 B 在反应起始时(即  $\xi=0$ )的物质的量;  $n_B$  是 B 组分在反应进度为  $\xi$  时物质的量,  $\xi$  的量纲是 mol。

从  $\xi$  的定义可得出

$$\xi = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} = \frac{\Delta n_E}{\nu_E} = \frac{\Delta n_F}{\nu_F} = \frac{\Delta n_G}{\nu_G} = \dots$$

当反应按所给反应式的系数比例进行了一个单位的化学反应时, 即  $\frac{\Delta n_B}{\text{mol}} = \nu_B$  时, 这时的反应进度  $\xi$  就等于 1 mol。

(3) 热化学方程式。表示化学反应及其反应的标准摩尔焓变关系的化学方程式, 称热化学方程式。因为  $U, H$  的数值与系统状态有关, 所以在方程式中应该明确地注明物态、温度、压力、组成等, 对于固态还应该注明其结晶状态。

反应的标准摩尔焓变是指参加反应的各物质都处于标准态时反应的焓变。

(4) Hess 定律。一个反应的热效应只与起始状态和终了状态有关, 而与变化的途径无关, 这就是 Hess 定律。Hess 定律只对等容过程或等压过程才完全正确。

(5) 几种热效应:

① 化合物的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。规定在标准压力  $p^\ominus$  下, 在进行反应的温度时, 由稳定的单质合成标准状态下一摩尔物质的反应热, 称为该化合物的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。通常 298.15 K 时的标准生成焓是有表可查的。

一般对任意的反应, 其反应的焓变

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B (\nu_B \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{产物}} - \sum_B (\nu_B \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{反应物}}$$

式中,  $\nu_B$  为方程式中的计量系数。

② 有机化合物的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus$ 。规定一摩尔的有机物在  $p^\ominus$  时完全燃烧所放出的热量, 称为标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus$ 。燃烧产物是指定该化合物中的 C 变为  $\text{CO}_2(\text{g})$ , H 变为  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , S 变成  $\text{SO}_2(\text{g})$ , N 变成  $\text{N}_2(\text{g})$ , Cl 变成  $\text{HCl}(\text{l})$ , 金属变成游离状态。

从燃烧焓也可以计算反应热:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B (\nu_B \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{反应物}} - \sum_B (\nu_B \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{产物}}$$

③ 等压热效应和等容热效应。等压下反应的热效应称为等压热效应, 用符号“ $Q_p$ ”表示; 等容下反应的热效应称为等容热效应用, 符号“ $Q_v$ ”表示。