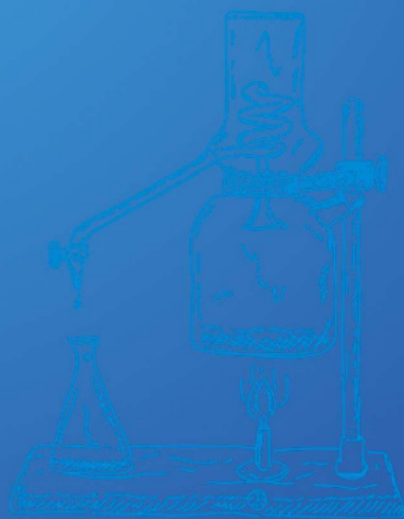


WUJI HUAXUE

无机化学

主编 刘云霞



无机化学

主 编 刘云霞

副主编 吴明珠 李 芬

西南交通大学出版社
· 成 都 ·

图书在版编目 (C I P) 数据

无机化学 / 刘云霞主编. —成都: 西南交通大学出版社, 2018.9

ISBN 978-7-5643-6435-9

I. ①无… II. ①刘… III. ①无机化学—高等职业教育—教材 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 211688 号

无机化学

主 编 / 刘云霞

责任编辑 / 牛 君

封面设计 / 墨创文化

西南交通大学出版社出版发行

(四川省成都市金牛区二环路北一段 111 号西南交通大学创新大厦 21 楼 610031)

发行部电话: 028-87600564 028-87600533

网址: <http://www.xnjdcbs.com>

印刷: 四川森林印务有限责任公司

成品尺寸 185 mm × 260 mm

印张 17.5 字数 434 千

版次 2018 年 9 月第 1 版 印次 2018 年 9 月第 1 次

书号 ISBN 978-7-5643-6435-9

定价 40.00 元

课件咨询电话: 028-87600533

图书如有印装质量问题 本社负责退换

版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562



/ 前 言

本书根据国家高等职业教育人才培养要求的精神编写而成，适合高职院校使用。全书体现以下特点：在思想水平上，注重教材的思想性与职业导向性；在科学水平上，注重教材的知识正确性与内容先进性；在教学水平上，注重教材的教学适应性、内容的实用性、结构的合理性与使用的灵活性；在图文水平上，注重内容的可读性与规范性。本书也适用于各高等学校化工、石油、冶金、轻化、生物制药等专业学生，相关科技人员。

无机化学是高等职业院校有关专业的基础课之一，为使學生能较好地掌握无机化学的基本理论、基本技能，培养学生分析问题、解决问题的能力，以及为学习后继课程及今后工作奠定基础，我们在编写过程中本着“够用、实用、适用”的原则，精选理论内容，以基础知识和基础理论为主，力求做到少而精、简明扼要、深入浅出、循序渐进，理论联系实际，以适合高等职业院校的教学需要。在知识点上突出“宽、浅、新、用”，即知识面宽、浅显易懂、突出新知识、注重实用性，力求做到教师易教，学生易学。同时为更好地与中学化学知识衔接，某些知识进行了重复讲解，这样既能体现知识的延续性，同时又能起到温故知新的作用。全书内容上分化学反应与化学平衡基本理论、物质的结构、元素化学三部分内容。在物质的结构上删掉了一些较深奥的理论知识，在化学反应与化学平衡上删掉了复杂的计算，在元素化学部分删掉了不常用的元素和化合物知识，重点介绍每一族元素中的常见元素，其他元素根据其应用性只做简单介绍，并且在每一章节的最后设有习题，方便学生自学和复习。

本教材由重庆工业职业技术学院刘云霞担任主编，吴明珠、李芬任副主编，参与编写的人员还有：文家新、刘克健、屈琦超。在本书的编写过程中，得到了重庆工业职业技术学院化学与制药工程学院各位老师的大力支持，他们对教材的编写提出了非常宝贵的意见，编者深表感谢。

由于编写时间仓促、编者水平有限，书中难免存在疏漏和不妥之处，敬请各位专家和读者批评指正！

编 者

2018 年 4 月



/ 目 录

第一章 化学反应中的质量关系和能量关系	1
第一节 化学反应中的计量	1
第二节 化学反应中的质量关系	6
第三节 化学反应中的能量关系	8
第二章 化学反应的方向、速率和限度	17
第一节 判断化学反应的方向	17
第二节 化学反应的速率	23
第三节 化学反应的限度	28
第三章 酸碱反应和沉淀反应	37
第一节 水的电离平衡和溶液的酸碱性	37
第二节 弱酸、弱碱的电离平衡	39
第三节 盐类的水解	44
第四节 难溶电解质的沉淀溶解平衡	46
第四章 氧化还原反应	56
第一节 氧化还原反应的基本概念	56
第二节 电化学电池	61
第三节 电极电势	64
第四节 电极电势的应用	68
第五节 化学电源简介	73
第五章 原子结构与元素周期律	78
第一节 原子结构理论的发展简史	78
第二节 多电子原子结构	87
第三节 原子结构与元素周期表	93

第四节	元素性质的周期律	96
第六章	化学键与分子结构	104
第一节	共价键理论	104
第二节	离子键理论	119
第三节	金属键理论	125
第四节	分子间作用力	129
第五节	晶体结构	135
第七章	配位化合物	140
第一节	配位化合物的组成特点	140
第二节	配合物的化学键理论	146
第三节	配位化合物在水中的稳定性	152
*第四节	配位化合物的应用	155
第八章	卤素和氧族元素	162
第一节	p 区元素概述	162
第二节	卤 素	165
第三节	氧族元素	175
第九章	氮族、碳族与硼族元素	187
第一节	氮族元素	187
第二节	碳族元素	198
第三节	硼族元素	204
第十章	碱金属和碱土金属元素	208
第一节	s 区元素概述	208
第二节	碱金属和碱土金属的性质	209
第三节	碱金属和碱土金属的化合物	214
第十一章	过渡元素	222
第一节	过渡元素概述	222
第二节	铬	226

第三节 锰	231
第四节 铁	235
第五节 铜族元素	238
第六节 锌族元素	243
参考文献	249
附 录	250
附录 A 国际相对原子质量表	250
附录 B 弱酸、弱碱在水中的离解常数 (25 °C)	251
附录 C 常用缓冲溶液的配制	254
附录 D 微溶化合物的溶度积 (25 °C)	255
附录 E 标准电极电位表 (18~25 °C)	257
附录 F 配合物的稳定常数 (18~25 °C)	261
附录 G 标准热力学数据 (298.15 K)	266

第一章 化学反应中的质量关系和能量关系

【学习目标】

1. 掌握化学中的计量，包括物质的量、摩尔质量、摩尔体积、物质的量浓度等概念。
2. 掌握化学计量数、状态函数，标准态和反应焓变等重要概念。
3. 能计算化学反应中的质量关系和能量关系。
4. 会应用热化学方程式和物质的量标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓变。

第一节 化学反应中的计量

在化学领域，往往要测定或计算物质的质量、溶液的浓度、反应的温度以及气体的压力和体积等，为此，首先需要掌握化学中常用的量及其单位，以及与之相关的定律。

一、相对原子质量和相对分子质量

元素是具有相同质子数的一类单核粒子的总称。具有确定质子数和中子数的一类单核粒子称为核素。质子数相等而中子数不等的同一元素的原子互称为同位素。自然界中氧有三种同位素： $^{16}_8\text{O}$ 、 $^{17}_8\text{O}$ 、 $^{18}_8\text{O}$ ，它们在氧气中的含量（体积分数）分别为 99.759 %、0.037 % 和 0.204 %；碳有两种同位素： $^{12}_6\text{C}$ 和 $^{13}_6\text{C}$ ，它们的相对丰度分别为 98.892 % 和 1.108 %。

相对原子质量（ A_r ）定义为元素的平均原子质量与核素 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 之比，又被称为原子量。例如：

$$A_r(\text{H}) = 1.0079$$

$$A_r(\text{O}) = 15.999$$

英国人道尔顿（J. Dalton，1766—1844 年）是第一个测定原子量的人。现在通过质谱仪测定各核素的原子质量及其在自然界的丰度后，可以确定各元素的相对原子质量。北京大学张青莲教授等测定的铟（In）、锑（Sb）、铱（Ir）及铕（Eu）的相对原子质量值先后被国际原子量委员会采用为国际标准，说明我国原子量测定的精确度已达到国际先进水平。

相对分子质量（ M_r ）定义为物质的分子或特定单元的平均质量与核素 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 之比，又被称为分子量。例如：

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18.0148 \approx 18.01$$

$$M_r(\text{NaCl}) = 58.443 \approx 58.44$$

二、物质的量及其单位

“物质的量”是用于计量指定的微观基本单元，如分子、原子、离子、电子等微观粒子或其特定组合的一个物理量（符号为 n ），其单位名称为摩[尔]（mole），单位符号为 mol。摩尔是一个系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与 0.012 kg ^{12}C 的原子数目相等。0.012 kg ^{12}C 所含的碳原子数目（ 6.022×10^{23} 个）称为阿伏伽德罗（Avogadro）常数（ N_A ）。因此，如果某物质系统中所含的基本单元数目为 N_A ，则该物质系统的“物质的量”即为 1 mol。例如：

1 mol H_2 表示有 N_A 个氢分子；2 mol C 表示有 $2N_A$ 个碳原子；3 mol Na^+ 表示有 $3N_A$ 个钠离子；4 mol $(\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2)$ 表示有 $4N_A$ 个 $(\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2)$ 的特定组合体，其中含有 $4N_A$ 个氢分子和 $2N_A$ 个氧分子。

可见，在使用摩尔这个单位时，一定要指明基本单位（以化学式表示），否则示意不明。例如，若说“1 mol 氢”，就难以断定是指 1 mol 氢分子还是指 1 mol 氢原子或 1 mol 氢离子。

在混合物中，B 的物质的量（ n_B ）与混合物的物质的量（ n ）之比，称为 B 的物质的量分数（ x_B ），又称 B 的摩尔分数，即有

$$x_B = \frac{n_B}{n_{\text{总}}}$$

例如，在含有 1 mol O_2 和 4 mol N_2 的混合气体中， O_2 和 N_2 的摩尔分数分别为：

$$x(\text{O}_2) = \frac{1 \text{ mol}}{(1+4) \text{ mol}} = \frac{1}{5}$$

$$x(\text{N}_2) = \frac{4 \text{ mol}}{(1+4) \text{ mol}} = \frac{4}{5}$$

三、摩尔质量和摩尔体积

1. 摩尔质量

摩尔质量（ M ）定义为某物质的质量（ m ）除以该物质的物质的量（ n ）：

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

M 的单位 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。例如，1 mol H_2 的质量近似为 2.02 g，则 H_2 的摩尔质量即为 $2.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可见分子的摩尔质量（ M ）与分子的相对质量（ M_r ）之间的关系为：

$$M = M_r \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 摩尔体积

摩尔体积（ V_m ）定义为某气体物质的体积（ V ）除以该气体的物质的量（ n ）：

$$V_m = \frac{V}{n}$$

例如，在标准状况（273.15 K 及 101.325 kPa）下，任何理想气体的摩尔体积为：

$$\begin{aligned}
 V_{m,273.15\text{ K}} &= 0.022\,414\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 22.414\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 22.4\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

四、物质的量浓度

物质的量浓度 (c) 定义为混合物 (主要指气体混合物或溶液) 中某物质 B 的物质的量 (n_B) 除以混合物的体积 (V):

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

对溶液来说, 即 1 L 溶液中所含溶质 B 的物质的量, 其单位名称为摩[尔]每升, 单位符号为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。例如, 若 1 L 的 NaOH 溶液中含有 0.1 mol 的 NaOH, 其浓度可表示为:

$$c(\text{NaOH}) = 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

物质的量浓度可简称为浓度。

【例 1-1】若把 160.00 g NaOH(s) 溶于少量水, 然后将所得溶液稀释至 2.0 L, 试计算该溶液的物质的量浓度。

解: $M_r(\text{NaOH}) = 22.99 + 16.00 + 1.01 = 40.00$

$$M(\text{NaOH}) = 40.00\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据 $M = \frac{m}{n}$ 有

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{160.00\text{ g}}{40.00\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.00\text{ mol}$$

则
$$c(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{4.00\text{ mol}}{2.0\text{ L}} = 2.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

五、气体的计量

1. 理想气体状态方程

实际工作中, 一定温度下的气体常用其压力或体积进行计量。当压力不太高、温度不太低的情况下, 气体分子间的距离大, 分子本身的体积和分子间的作用力均可忽略, 气体的压力、体积、温度以及物质的量之间的关系可近似地用理想气体状态方程来描述:

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

式中 p ——气体的压力, Pa;

V ——气体的体积, m^3 ;

n ——气体的物质的量, mol;

T ——气体的热力学温度, K;

R ——摩尔气体常数。

实验测知 1 mol 气体在标准状况下的体积为 $22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，则 R 值可求出：

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

实际计算时， R 常用值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

【例 1-2】在 298.15 K 下，一个体积为 50 m³ 的氧气钢瓶，当它的压力降为 1 500 kPa 时，钢瓶中剩余的氧气质量为多少？

解：

$$\begin{aligned} n &= \frac{pV}{RT} = \frac{1.5 \times 10^6 \text{ Pa} \times 50 \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} \\ &= 30.27 \text{ mol} \end{aligned}$$

氧气的摩尔质量为 $32.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，所剩余的氧气质量为：

$$m = 30.27 \text{ mol} \times 32.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 968.6 \text{ g} \approx 0.97 \text{ kg}$$

2. 理想气体分压定律

在实际工作中常遇到多组分的气体混合物，其中某一组分气体 B 对器壁所施加的压力，称为该气体的分压 (p_B)，它等于相同温度下该气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。混合气体的压力等于组分气体的分压之和，此经验规则称为道尔顿分压定律，其数学表达式为：

$$p = \sum p_B \quad (1-2)$$

如组分气体和混合气体的物质的量分别为 n_B 和 n ，则它们的压力分别为

$$p_B = n_B \frac{RT}{V} \quad (1-2a)$$

$$p = n \frac{RT}{V} \quad (1-2b)$$

式中 V ——混合气体的体积。

将式 (1-2a) 除以式 (1-2b)，可得下式：

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n} \text{ 或 } p_B = \frac{n_B}{n} p \quad (1-3)$$

式中 $\frac{n_B}{n}$ ——组分气体 B 的摩尔分数。

式 (1-3) 为分压定律的另一种表达形式，它表明混合气体中任一组分气体 B 的分压 (p_B) 等于该气体的物质的量分数与总压之积。

工业上常用各组分气体的体积分数表示混合气体的组成。由于同温同压下，气体的物

质的量与它的体积成正比，不难导出混合气体中组分气体 B 的体积分数等于物质 B 的摩尔分数：

$$\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} \quad (1-4)$$

式中 V_B ——组分气体 B 的体积；

V ——混合气体的体积。

把式 (1-4) 代入 (1-3) 式得：

$$p_B = \frac{V_B}{V} p \quad (1-5)$$

【例 1-3】有一煤气罐容积为 30.0 L，27.00 °C 时内压为 600 kPa。经气体分析，储罐内煤气中 CO 的体积分数为 0.600，H₂ 的体积分数为 0.100，其余气体的体积分数为 0.300，求该储罐中 CO、H₂ 的质量和分压。

解：已知 $V = 30.0 \text{ L} = 0.0300 \text{ m}^3$

$$p = 600 \text{ kPa} = 6.00 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T = (273.15 + 27.00) \text{ K} = 300.15 \text{ K}$$

则
$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{6.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.0300 \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300.15 \text{ K}} = 7.21 \text{ mol}$$

根据 $\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n}$ 和 $M = \frac{m}{n}$ ，有

$$n(\text{CO}) = 7.21 \text{ mol} \times 0.600 = 4.33 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 7.21 \text{ mol} \times 0.100 = 0.720 \text{ mol}$$

$$m(\text{CO}) = n(\text{CO}) \times M(\text{CO}) = 121 \text{ (g)}$$

$$m(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \times M(\text{H}_2) = 1.45 \text{ (g)}$$

再根据 $p_B = \frac{V_B}{V} p$ ，有

$$p(\text{CO}) = \frac{V(\text{CO})}{V} p = 0.600 \times 600 \text{ kPa} = 360 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V} p = 0.100 \times 600 \text{ kPa} = 60.0 \text{ kPa}$$

分压定律适用于理想气体混合物，对低压下的真实气体混合物近似适用。

第二节 化学反应中的质量关系

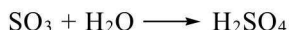
一、应用化学反应方程式的计算

化学反应方程式是根据质量守恒定律，用元素符号和化学式表示化学变化中质和量关系的式子。例如，氢氧化钠与硫酸发生中和反应，生成硫酸钠和水。可表示为：



上式是一个配平了的反应方程式，它表明化学反应中各物质的量之比等于其化学式前的系数之比。据此，可以已知反应物的量，计算生成物的理论产量；或从所需产量计算反应物的量。

【例 1-4】某硫酸厂以硫铁矿（ FeS_2 ）为原料生产硫酸（ H_2SO_4 ），其基本反应为：



现需生产 1 万吨 98% 的硫酸，问需投入含 S 量 40% 的硫铁矿多少吨？

解：设生产 1 万吨 98% 硫酸需投入纯 FeS_2 x 吨。由反应式可知 $n(\text{FeS}_2) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2$ 。因为

$$\begin{aligned} n(\text{FeS}_2) &= \frac{m(\text{FeS}_2)}{M(\text{FeS}_2)} \\ &= \frac{x \times 10^6 \text{ g}}{(55.85 + 32.07 \times 2) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8.33x \times 10^3 \text{ mol} \\ n(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} \\ &= \frac{1 \times 10^4 \times 10^6 \times 98\% \text{ g}}{(1.01 \times 2 + 32.07 + 16.00 \times 4) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.0 \times 10^8 \text{ mol} \end{aligned}$$

根据 $n(\text{FeS}_2) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2 = 8.33 \times 10^3 x \text{ mol} : 1.0 \times 10^8 \text{ mol}$

得 $x = \frac{1.0 \times 10^8}{8.33 \times 2 \times 10^3} = 6.0 \times 10^3$

即需纯 FeS_2 $6.0 \times 10^3 \text{ t}$ 。由此可计算出 $6.0 \times 10^3 \text{ t}$ 纯 FeS_2 能提供的硫的质量为：

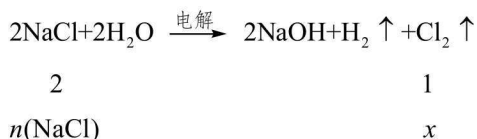
$$6.0 \times 10^3 \text{ t} \times \frac{A_r(\text{S})}{M_r(\text{FeS}_2)} = 6.0 \times 10^3 \text{ t} \times \frac{32.07 \times 2}{119.99} = 3.2 \times 10^3 \text{ t}$$

折合含 S 量 40% 的硫铁矿的量为：

$$3.2 \times 10^3 \text{ t} \div 40\% = 8.0 \times 10^3 \text{ t}$$

【例 1-5】氯碱工业用电解法制取氯气： $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$ ，某厂若每投入 $9.0 \times 10^2 \text{ kg NaCl}$ ，制得的氯气在标准状况下只有 150 m^3 ，试计算其产率。

解：设理论上制得的氯气的物质的量为 x



已知
$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{9.0 \times 10^2 \times 10^3 \text{ g}}{(22.99 + 35.45) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.5 \times 10^4 \text{ mol}$$

根据反应式可列出：

$$2 : 1.5 \times 10^4 \text{ mol} = 1 : x$$

$$x = \frac{1.5 \times 10^4 \text{ mol}}{2.0} = 7.5 \times 10^3 \text{ mol}$$

则标准状况下理论上可产出氯气的体积为：

$$7.5 \times 10^3 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 168 \times 10^3 \text{ L} = 168 \text{ m}^3$$

$$\text{产率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\% = \frac{150 \text{ m}^3}{168 \text{ m}^3} \times 100\% = 89.3\%$$

二、化学计量数

某化学反应方程式：



若移项表示： $0 = \rightleftharpoons c\text{C} \rightleftharpoons d\text{D} + y\text{Y} + z\text{Z}$

随着反应的进行，反应物 C、D 不断减少，产物 Y、Z 不断增加，因此令：

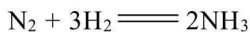
$$\rightleftharpoons c = \nu_{\text{C}}, \rightleftharpoons d = \nu_{\text{D}}, y = \nu_{\text{Y}}, z = \nu_{\text{Z}}$$

代入上式得： $0 = \nu_{\text{C}}\text{C} + \nu_{\text{D}}\text{D} + \nu_{\text{Y}}\text{Y} + \nu_{\text{Z}}\text{Z}$

可简化写出化学计量式的通式：

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B} \quad (1-6)$$

通式中，B 表示包含在反应中的分子、原子或离子，而 ν_{B} 为数字或简分数，称为（物质）B 的**化学计量数**。根据规定，反应物的化学计量数为负，而产物的化学计量数为正。这样， ν_{C} 、 ν_{D} 、 ν_{Y} 、 ν_{Z} 分别为物质 C、D、Y、Z 的化学计量数。例如合成氨反应：



移项：

$$0 = \rightleftharpoons \text{N}_2 \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + 2\text{NH}_3 = \nu(\text{N}_2)\text{N}_2 + \nu(\text{H}_2)\text{H}_2 + \nu(\text{NH}_3)\text{NH}_3$$

$\nu(\text{N}_2) = \rightrightarrows 1$, $\nu(\text{H}_2) = \rightrightarrows 3$, $\nu(\text{NH}_3) = 2$, 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 。

第三节 化学反应中的能量关系

化学反应是反应物分子中旧键的削弱、断裂和产物分子新键形成的过程。前者需要吸收能量, 后者则会释放能量。因此, 化学反应过程不仅有质量的变化, 而且往往伴随有能量的吸收或释放。例如: 煤燃烧时放热, 碳酸钙分解要吸热; 原电池反应可产生电能, 电解食盐水要消耗电能; 镁条燃烧时会放出耀眼的光, 叶绿素在光作用下将二氧化碳和水转化为糖类。热力学是专门研究能量相互转换规律的一门科学。利用热力学的基本原理研究化学反应的学科称为化学热力学。本节首先介绍一些常用的基本概念, 进而运用热力学理论研究化学反应中的能量变化关系。

一、基本概念和术语

1. 体系和环境

宇宙间各事物总是相互联系的。为了研究方便, 常把要研究的那部分物质和空间与其他物质和空间人为地分开。被划分出来作为研究对象的那部分物质或空间称为**体系**(或**物系**、**系统**)。体系之外并与体系有密切联系的其他物质或空间称为**环境**。例如: 一杯水, 如果只研究杯中的水, 水就是体系, 而杯和杯以外的物质和空间则为环境。

按照体系和环境之间物质和能量的交换情况, 可将体系分为以下三类:

敞开体系——体系和环境之间既有物质交换, 又有能量交换。例如, 一个敞口的盛有一定量水的烧瓶, 就是敞开系统, 因为瓶内既有水的不断蒸发和气体的溶解(物质交换); 又有水和环境间的热量交换。

封闭体系——体系和环境之间没有物质交换, 但有能量交换。例如, 在盛有水的烧瓶上加一个塞子, 即成为封闭系统。因为这时水的蒸发和气体的溶解只限制在瓶内进行, 体系和环境间仅有热量交换。

孤立体系——体系和环境之间既没有物质交换, 又没有能量交换。例如, 将水盛在加塞的保温瓶(杜瓦瓶)内, 即是孤立系统。如果一个体系不是孤立系统, 只要把与此体系有物质和能量交换的那一部分环境划到这个体系中, 组成一个新体系, 则此新体系就变成孤立体系了。

2. 状态和状态函数

任何体系都可以用一系列宏观可测的物理量, 如物质的种类、质量、体积、压力、温度等, 来描述体系的状态。决定体系状态的那些物理量称为体系的**性质**。体系的状态就是这些性质的综合表现。当体系的所有性质都有确定值时, 就说体系处于一定状态。如果某种或几种性质发生变化, 则体系状态也就发生变化, 这些能够表征体系性质的宏观性质, 称为体系的**状态函数**。

体系的各状态函数之间往往是有联系的。因此，通常只需确定体系的某几个状态函数，其他的状态函数也随之而定。例如：一种理想气体，如果知道了压力（ p ）、体积（ V ）、温度（ T ）、物质的量（ n ）这四个状态函数中的任意三个，就能利用气体状态方程（ $pV = nRT$ ）来确定第四个状态函数。

状态函数的特征就是当体系状态发生变化时，状态函数的改变量只与体系的起始状态和最终状态有关，而与状态变化的具体途径无关。例如：一种理想气体，若使其温度由 300 K 变为 350 K，无论是由始态的 300 K 直接加热到终态的 350 K，或先从始态的 300 K 冷却到 280 K，再加热到 350 K，状态函数温度 T 的变化 ΔT 只由体系的初态（300 K）和终态（350 K）决定（ $\Delta T = 350 \text{ K} - 300 \text{ K} = 50 \text{ K}$ ），而与变化的途径无关。

3. 热和功

热和功是体系发生某过程时与环境之间交换或传递能量的两种不同形式。体系和环境之间因温差而传递的能量称为**热**，用符号“ Q ”表示。除热以外，其他各种形式被传递的能量都称为**功**，用符号“ W ”表示。功有多种形式。由于体系体积变化反抗外力作用而与环境交换的功，称为**体积功**，体积功是化学反应涉及较广的一种功。除体积功外的其他功，统称为**非体积功**（如电功等）。热和功都具有能量的单位——焦耳（J）或千焦耳（kJ）。

根据国际最新规定，以体系的得失能量为标准， $Q > 0$ （体系吸热）和 $W > 0$ （环境对体系做功，即体系得功），均表示体系能量的增加；反之 $Q < 0$ （体系放热）和 $W < 0$ （体系对环境做功，即体系失功），均表示体系能量的减少。

例如：汽缸内气体受热反抗恒定外压（环境压力 p ）膨胀（体系由始态 V_1 增到终态 V_2 ， $\Delta V > 0$ ）做功，体系失功：

$$W(\text{膨胀}) = \int p(V_2 \rightarrow V_1) = \int p \Delta V < 0$$

反之，汽缸内气体受恒定外压作用被压缩（ $\Delta V < 0$ ），体系得功：

$$W(\text{压缩}) = \int p(V_2 \rightarrow V_1) > 0$$

必须注意：热和功都是体系发生某过程时与环境之间交换或传递能量的两种形式，因此热和功不仅与体系始、终态有关，而且与过程的具体途径有关，所以热和功不是状态函数。

4. 热力学能

体系内部所含的总能量称为体系的**热力学能**（以往称为**内能**），用符号“ U ”表示。由于体系内部质点运动及相互作用很复杂，因而热力学能的绝对值难以确定。不过既然它是体系自身的属性，体系在一定状态下，其热力学能应有一定的数值，因此热力学能（ U ）是一个状态函数，其改变量（ ΔU ）只取决于体系的始、终态，而与体系变化过程的具体途径无关。

5. 热力学第一定律

人们经过长期实践认识到，在孤立体系中能量是不会自生自灭的，它可以变换形式，但总量不变，这就是**能量守恒定律**。

若一个封闭体系，环境对其做功（ W ），并从环境吸热（ Q ），使其热力学能由 U_1 的状态变化到 U_2 的状态，根据能量守恒定律，体系热力学能的变化（ ΔU ）为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

此即为热力学第一定律的数学表达式。其含义是：封闭体系热力学能的变化等于体系吸收的热与体系从环境所得的功之和，实为能量守恒定律在热传递过程中的具体表述。

二、反应热和反应焓变

1. 恒压反应热和反应焓变

大多数化学反应总是伴随着吸热或放热。例如， H_2 和 Cl_2 形成 HCl 时会放热，煅烧石灰石生产石灰时要吸热。化学反应时，如果体系不做非体积功，当反应终了的温度恢复到反应前的温度时，体系所吸收或放出的热量，称为该反应的反应热。

通常化学反应是在恒压条件下进行的，如果体系不做非体积功，此过程反应热称为恒压反应热，由符号“ Q_p ”表示。对有气体参加或产生的反应，可能会引起体积变化（由 V_1 变到 V_2 ），则体系对环境所做的体积功为

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

对于封闭体系，体系只做体积功的恒压过程，由热力学第一定律可得出：

$$\Delta U = Q_p + W = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

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

令 $H = U + pV$ ， H 称为焓。因为 U 、 p 、 V 均为状态函数，所以 H 也是状态函数。焓和热力学能一样，其绝对值难以测知，能测定并有实际意义的是状态改变时焓的变化值 ΔH （称为焓变）。 ΔH 只与体系的始态和终态有关，而与变化过程无关。在恒压及反应始、终态温度相等的条件下，反应热恰好为生成物与反应物的焓差：

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

式（1-7）表示恒压条件下的反应热等于体系的焓变。例如，在恒压条件下：



体系的焓值减小（ $\Delta H < 0$ ），表明此反应为放热反应。例如：



体系的焓值增加（ $\Delta H > 0$ ），表明此反应为吸热反应。

有些化学反应，人们对其反应热比对反应产物更感兴趣，如燃料的燃烧等。

2. 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：

