

成人药学高等医药教育(专科)系列教材

无机化学

沈阳药科大学组织编写

主编 刘晶莹

中国医药科技出版社



成人药学高等学历教育（专科）系列教材

无机化学

（供药学类专业用）

主 编 刘晶莹
副主编 刘迎春
编 者 （按姓氏笔画排序）

王国清（沈阳药科大学）

刘迎春（沈阳药科大学）

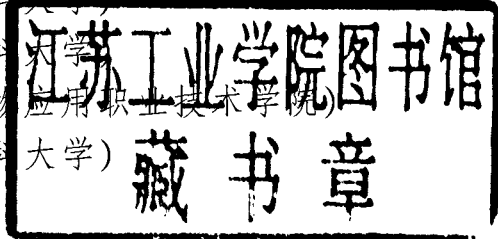
刘晶莹（沈阳药科大学）

李铁福（沈阳药科大学）

李惠芝（沈阳药科大学）

林 珍（山西生物应用职业技术学院）

赵 兵（沈阳药科大学）



中国医药科技出版社

登记证号：(京) 075 号

内 容 提 要

《无机化学》是药学专业的一门基础学科。本书主要介绍了无机原理和元素性质两部分内容。

无机原理部分包括：物质结构（原子、分子结构）理论和化学平衡（酸碱平衡、沉淀平衡、氧化还原平衡和配位平衡）理论，化学速率理论以及热力学基础知识。

元素部分以元素周期律为主线，对主族元素做了比较详细的介绍，而副族元素只介绍了与本专业关系密切的元素。

本书适合药学专业学生学习。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学/刘晶莹主编. —北京：中国医药科技出版社，2003. 12
(成人药学高等学历教育（专科）系列教材)

ISBN 7-5067-2845-1

I. 无… II. 刘… III. 无机化学-成人教育：高等教育-教材
IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 109450 号

中国医药科技出版社 出版
(北京市海淀区文慧园北路甲 22 号)
(邮政编码 100088)

北京友谊印刷有限公司 印刷
全国各地新华书店 经销

*
开本 787×1092mm¹/₁₆ 印张 14³/₄ 插页 1

字数 337 千字 印数 1—5000

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月第 1 次印刷

定价：23.00 元

本社图书如存在印装质量问题，请与本社联系调换（电话：010-62244206）

前 言

本教材供药学专业及相关专业成人高等学历教育（专科）用。编写内容从专科教学出发，贯彻“少而精”和“因材施教”的原则，阐明重点、难点。为满足学有余力的学生，在本教材中编入了一些加深、加宽内容，标出*号，供学习参考。

为突出自学特点，全书每章开始有“本章要求”，对掌握教材内容提出不同的要求。其中“掌握”的内容是教学的重点，“了解”的内容则要求学生做到概念清楚。每章后有“本章小结”和“习题”，帮助学生总结学习内容，检验学习效果。

全书编写力争做到深入浅出，概念清楚，定义准确，文字流畅。全书采用国家公布的法定计量单位。

全书由刘晶莹主编，刘迎春为副主编。参加编写工作的有刘迎春（第一章、第五章），赵兵（第二章、第三章），王国清（第四章），刘晶莹（第六章、第七章），李惠芝（第八章），李铁福（第九章），林珍（第十章、第十一章）。

在编写过程中得到沈阳药科大学教务处及成教学院教务科的大力支持，在此表示感谢。

由于时间仓促，水平有限，书中难免有疏误和不妥之处，敬请指正。

编 者

2003年7月

目 录

第一章 化学热力学基础	(1)
本章要求	(1)
第一节 热力学基本概念	(1)
一、体系和环境	(1)
二、状态和状态函数	(2)
三、过程和途径	(3)
第二节 热力学第一定律	(3)
一、热和功	(3)
二、热力学能	(3)
三、热力学第一定律	(4)
第三节 热化学	(4)
一、化学反应的热效应	(4)
二、盖斯定律	(6)
三、生成热	(7)
第四节 化学反应的方向性	(9)
一、自发过程	(9)
二、熵与熵变	(9)
三、吉布斯自由能	(11)
本章小结	(12)
习题	(13)
第二章 化学反应速率	(15)
本章要求	(15)
第一节 化学反应速率及其表示方法	(15)
一、化学反应速率的表示方法	(15)
二、活化分子与活化能	(17)
第二节 影响化学反应速率的因素	(17)
一、浓度对化学反应速率的影响	(18)
二、温度对化学反应速率的影响	(20)
三、催化剂对化学反应速率的影响	(22)
本章小结	(25)
习题	(26)

第三章 化学平衡	(28)
本章要求	(28)
第一节 化学反应的可逆性与化学平衡	(28)
第二节 平衡常数	(29)
一、平衡常数	(29)
二、平衡常数的应用	(32)
第三节 化学平衡的移动	(35)
一、浓度对化学平衡的影响	(35)
二、压力对化学平衡的影响	(36)
三、温度对化学平衡的影响	(37)
本章小结	(38)
习题	(40)
第四章 酸碱平衡	(42)
本章要求	(42)
第一节 酸碱理论	(42)
一、酸碱质子理论	(42)
二、酸碱的电子理论简介	(46)
第二节 弱酸弱碱的质子传递平衡	(47)
一、一元弱酸、弱碱的质子传递平衡	(47)
二、* 多元弱酸、弱碱的质子传递平衡	(50)
三、* 两性物质的质子传递平衡	(53)
第三节 酸碱质子传递平衡的移动	(56)
一、同离子效应	(56)
二、盐效应	(58)
第四节 缓冲溶液	(58)
一、缓冲溶液的定义	(58)
二、缓冲作用原理	(59)
三、缓冲溶液 pH 值的计算	(59)
四、缓冲溶液的选择和配制	(62)
第五节 酸碱指示剂	(63)
本章小结	(64)
习题	(66)
第五章 沉淀溶解平衡	(69)
本章要求	(69)
第一节 溶度积原理	(69)
一、溶度积	(69)
二、溶度积与溶解度的换算	(70)

三、溶度积规则	(71)
第二节 难溶电解质的沉淀和溶解	(72)
一、沉淀的生成	(72)
二、同离子效应和盐效应	(74)
三、沉淀的溶解	(75)
四、酸度对沉淀反应的影响	(75)
五、分布沉淀	(76)
六、沉淀转化	(78)
本章小结	(79)
习题	(81)
第六章 氧化-还原	(82)
本章要求	(82)
第一节 氧化还原反应的基本概念	(82)
一、氧化数	(82)
二、氧化还原方程式的配平	(83)
第二节 原电池及电极电势	(86)
一、原电池	(86)
二、电极电势	(87)
三、影响电极电势的因素	(91)
第三节 电极电势的应用	(94)
一、判断氧化剂和还原剂的相对强弱	(94)
二、判断氧化还原反应的方向	(94)
三、判断氧化还原反应进行的程度	(96)
第四节 * 元素电势图及其应用	(97)
一、元素电势图	(97)
二、元素电势图的应用	(97)
本章小结	(98)
习题	(100)
第七章 原子结构和元素周期系	(103)
本章要求	(103)
第一节 原子结构理论的发展简史	(103)
第二节 微观粒子的波粒二象性	(104)
一、氢原子光谱和玻尔理论	(104)
二、微观粒子的波粒二象性	(106)
三、测不准原理	(107)
第三节 核外电子运动状态的描述	(107)
一、薛定谔方程	(107)

二、四个量子数	(107)
三、波函数的有关图形表示	(109)
第四节 核外电子排布与元素周期系	(112)
一、多电子原子的能级	(112)
二、核外电子排布原理	(113)
三、原子结构和元素周期系的关系	(115)
第五节 元素的某些性质和原子结构的关系	(117)
一、原子半径	(117)
二、电离能	(119)
三、电子亲合能	(120)
四、电负性	(120)
本章小结	(121)
习题	(122)
第八章 分子结构	(124)
本章要求	(124)
第一节 离子键	(124)
一、离子键的形成	(124)
二、离子的特征	(125)
三、离子晶体的晶格能	(126)
第二节 共价键	(126)
一、价键理论	(126)
二、杂化轨道理论	(128)
三、价层电子对互斥理论	(132)
四、键参数	(135)
第三节 分子间作用力	(136)
一、分子的极性	(136)
二、分子间作用力	(138)
三、氢键	(140)
第四节 * 晶体的类型及特性	(141)
一、离子晶体	(142)
二、原子晶体	(142)
三、分子晶体	(143)
本章小结	(144)
习题	(146)
第九章 配位化合物	(147)
本章要求	(147)
第一节 配位化合物的基本概念	(147)

一、配合物的定义	(147)
二、配合物的组成	(148)
三、配合物的命名	(149)
第二节 配合物的价键理论	(150)
一、价键理论的基本要点	(151)
二、杂化类型及空间构型	(151)
三、配合物的磁性	(154)
四、价键理论的应用	(155)
第三节 配合物的稳定性	(156)
一、稳定常数	(156)
二、配位平衡计算	(158)
三、影响配位平衡的因素	(159)
第四节 *螯合物	(161)
第五节 配合物的应用	(162)
本章小结	(163)
习题	(164)
第十章 p 区元素	(166)
本章要求	(166)
第一节 卤素	(166)
一、卤素的通性	(166)
二、卤素单质	(167)
三、卤化氢和卤化物	(169)
四、卤素的含氧酸及其盐	(172)
第二节 氧族元素	(173)
一、氧族元素的通性	(173)
二、过氧化氢	(174)
三、硫化氢与金属硫化物	(175)
四、硫的含氧化合物	(176)
第三节 氮族元素	(179)
一、氮族元素的通性	(179)
二、氨与铵盐	(180)
三、氮的含氧酸及其盐	(182)
四、磷的含氧化合物	(184)
五、砷、锑、铋的化合物	(185)
第四节 碳族和硼族	(186)
一、电子层结构和成键特征	(187)
二、碳及其重要化合物	(187)
三、硅、硼的含氧化合物	(188)

四、铝、锡、铅的重要化合物·····	(190)
习题·····	(192)
第十一章 d 区及 ds 区元素 ·····	(194)
本章要求·····	(194)
第一节 d 区及 ds 区元素通性·····	(194)
一、电子层结构特征·····	(194)
二、通性·····	(195)
第二节 铬和锰的重要化合物·····	(196)
一、铬的重要化合物·····	(196)
二、锰的重要化合物·····	(198)
第三节 铁、钴、镍的重要化合物·····	(199)
一、铁的重要化合物·····	(199)
二、钴和镍的重要化合物·····	(201)
第四节 铜和银·····	(202)
一、铜的重要化合物·····	(202)
二、银的重要化合物·····	(204)
第五节 锌和汞·····	(205)
一、锌的重要化合物·····	(205)
二、汞的重要化合物·····	(206)
习题·····	(207)
附录 ·····	(209)
一、基本物理常数·····	(209)
二、单位换算·····	(210)
三、常用酸碱的相对密度、质量分数、质量浓度和物质的量浓度·····	(210)
四、无机酸(碱)在水中的酸(碱)度常数·····	(211)
五、一些难溶化合物的溶度积·····	(212)
六、一些物质的热力学性质·····	(215)
七、标准电极电势·····	(219)
八、金属配合物的稳定常数表·····	(225)

化学热力学基础

本章要求

1. 掌握状态函数的特点，即状态函数的变化只与始终态有关，与变化途径无关。
2. 掌握焓、焓变和标准生成焓的概念；初步了解熵和吉布斯自由能的概念。
3. 掌握运用盖斯定律、标准生成焓计算化学反应的焓变；能够用标准熵计算反应的焓变。
4. 初步学会用吉布斯自由能变判断反应方向并分析温度对反应方向的影响。

热力学是在研究提高热机效率的实践中发展起来的，19世纪建立起来的热力学第一、第二两个定律奠定了热力学的基础，使热力学成为研究热能和机械能以及其他形式的能量之间的转化规律的一门科学。20世纪初建立的热力学第三定律使得热力学臻于完善。

用热力学的理论和方法研究化学，则产生了化学热力学。化学热力学可以解决化学反应中能量变化问题，同时可以解决化学反应进行的方向和进行的限度等问题。这些问题正是化学工作者极其关注的问题。

化学热力学在讨论物质的变化时，着眼于宏观性质的变化，不需涉及物质的微观结构，即可得到许多有用的结论。运用化学热力学方法研究化学问题时，只需知道研究对象的起始状态和最终状态，无需知道变化过程的机制，即可对许多过程的一般规律加以探讨。这是化学热力学最成功的一面。应用化学热力学讨论变化过程，没有时间概念，因此不能解决变化进行的速度及其他和时间有关的问题。这又使得化学热力学的应用有一定的局限性。

化学热力学涉及的内容既广又深，在无机化学中只介绍化学热力学的最基本的概念、理论、方法和应用。

第一节 热力学基本概念

一、体系和环境

热力学中称研究的对象为体系，称体系以外的部分为环境。例如，我们要研究杯中的水，则水是体系，水面以上的空气，盛水的杯子，乃至放杯子的桌子等都是环境。又如，

某容器中充满空气，我们要研究其中的氧气，则氧气是体系，其他气体如氮气、二氧化碳及水蒸气等均为环境，容器也是环境，容器以外的一切都可以认为是环境。但我们所说的环境，经常指那些和体系之间有密切关系的部分。

体系和环境之间会有物质和能量的交换，按照这种交换的不同情况，可将体系分为以下三类：

1. 敞开体系 如果在体系和环境之间，既有物质交换，又有能量交换，则这种体系称为敞开体系。

2. 封闭体系 如果在体系和环境之间，没有物质交换，只有能量交换，则这种体系称为封闭体系。

3. 孤立体系 如果在体系和环境之间既无物质交换，又无能量交换，则这种体系称为孤立体系。

例如，有一敞口的广口瓶，内盛有一定量的热水，则这个广口瓶内的水就可以看做是敞开体系。因为瓶内外除有热量交换外，还不断地有水蒸气向瓶外蒸发和空气溶解于水，即又有物质的交换。如在上面所提到的盛水的广口瓶上再加一个塞子，则瓶内外只有热量交换，没有物质交换，该体系就成为一个封闭体系。若将上面盛水的广口瓶换成具塞的保温瓶，并且瓶的绝热性能很好，又很密闭，由于瓶内外既无物质交换，又无热量交换，该体系则成为孤立体系。

三种体系中，我们最常见的是封闭体系。另外，真正的孤立体系是没有的，因为能量的交换不能绝对排除。但是可以做到使能量交换尽可能地减少到可以忽略的程度，或者将与体系有物质与能量交换的那一部分，环境包括到体系中去组成一个新的体系，那么这个新体系就可以称为孤立体系了。

二、状态和状态函数

所谓状态，是指体系总的性质。由于一个体系的状态可由压力、体积、温度及体系内各组分的物质的量等参数来决定，因此，体系总的性质就是指这些参数。

藉以确定体系状态的物理量称为体系的状态函数。

例如某理想气体是我们研究的体系，其物质的量 $n = 1\text{mol}$ ，压强 $P = 1.00 \times 10^5\text{Pa}$ ，体积 $V = 22.4\text{L}$ ，温度 $T = 273\text{K}$ ，我们说它处于标准状况，这里的 n 、 P 、 V 和 T 就是体系的状态函数，理想气体的标准状况就是由这些状态函数确定下来的体系的一种状态。

体系的状态是由一系列状态函数确定下来的，状态一定则体系的各状态函数有一定的值。体系的一种状态函数或几个状态函数发生了改变，则体系的状态发生了变化。

体系发生变化前的状态称为始态，变化后的状态称为终态。显然，体系变化的始态和终态一经确定，各状态函数的改变量也就确定了。状态函数的改变量经常用希腊字母 Δ 表示，如始态的温度为 T_1 ，终态的温度为 T_2 ，则状态函数 T 的改变量 $\Delta T = T_2 - T_1$ 。同样我们可以理解状态函数的改变量 ΔV 和 Δn 的含义。

有些状态函数，如 V 和 n 等所表示的体系的性质具有加和性，如某体系的体积 $V = 5\text{L}$ ，它等于体系的各部分的体积之和。体系中具有加和性的某些性质，称为体系广度性质或容量性质。

也有些状态函数，如 P 和 T 等表示的体系的性质不具有加和性，不能说体系的温度

等于各部分的温度之和。体系的这类性质，称为强度性质。

体系中各状态函数间是相互制约的，确定了其中的几个，就可以确定其他的状态函数数值，例如，理想气体方程 $PV = nRT$ 确定了其中三个物理量，第四个物理量也随之确定。

状态函数的一个重要性质，就是它的变化值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。

例如一种气体，使其温度由 300K 升至 350K，无论是先将气体的温度升到 360K，然后再降到 350K，或先降到 280K 再升到 350K，体系温度的变化 ΔT 均为 50K。 ΔT 只决定于起始状态和最终状态，与变化所经历的途径无关。

三、过程和途径

当体系的状态发生变化时，我们把状态发生变化的经过称为过程，完成这个过程的具体步骤叫做途径，热力学的基本过程有下列几种：

等温过程 过程中体系的温度保持不变 ($\Delta T = 0$)

恒压过程 过程中体系的压力保持不变 ($\Delta P = 0$)

恒容过程 过程中体系的体积保持不变 ($\Delta V = 0$)

绝热过程 过程中体系和环境没有热交换 ($Q = 0$)

在体系发生了一系列变化后仍回到原来状态，则称为体系经历了一个循环过程。

第二节 热力学第一定律

一、热和功

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。当体系和环境之间存在温度差时，二者之间就会发生能量的交换，热会自动地从高温的一方向低温的一方传递，直至温度相等而建立起热平衡为止，我们把体系和环境之间因温度不同而交换或传递的能量称为热。热力学中热的符号一般用 Q 来表示；单位是焦 (J) 或千焦 (kJ)

除了热以外，我们把其他各种被传递的能量都称为功。功有多种形式，通常分为体积功和非体积功两大类。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。除体积功以外的其他功总称为非体积功。如电功、表面功等等。功的符号用 W 表示，单位是焦 (J) 或千焦 (kJ)。

功和热不是状态函数，它们与变化的途径密切相关，只有指明途径才能计算过程的功与热。

热与功的正负号是由体系的观点出发的。

在热力学中规定，当体系从环境吸热时， Q 取正值；当体系向环境放热时， Q 取负值。当环境对体系做功时， W 取正值；反之，当体系对环境做功时， W 取负值。

二、热力学能

人们把体系内部所含有的能量的总和叫做热力学能 (过去称为内能)。具有能量单位。用符号 U 表示。在一定条件下，体系的热力学能与质量成正比。即热力学能具有加和性，

为体系的广度性质。体系的热力学能只包括体系内部分子（或离子、原子）的内动能、分子之间相互作用能（分子间的位能）、分子内部具有的能量（如键能、核能）等，不包括体系整体运动的动能和体系整体处于外力场中具有位能。由于一定量某种物质的热力学能是由物质的种类、温度、体积等性质所决定，所以热力学能也是体系的一种性质，即热力学能是一个状态函数。到目前为止，我们还无法知道一个体系的热力学能的绝对值，但当过程中体系的热力学能发生变化时，必然与环境有能量交换，即有功和热的传递，据此即可确定体系热力学能的变化值。

应该注意到：因为热和功都是能量的传递形式，它们只有在能量交换过程中才出现，所以两者都是与过程密切联系的，因此对某一状态而言，我们只能说体系内含有多少热力学能，而不能说含有多少热和功。

三、热力学第一定律

热力学第一定律是人们根据无数事实总结出来的，并且在 19 世纪中叶已为大量的准确实验所证实，是一个适用性非常广泛而又非常可靠的定律。

热力学第一定律可用文字表述如下：自然界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，可以从一个物质传递给另一物质，在转化或传递过程中总能量不变。

我们知道，体系由具有热力学能 U_1 的状态 1 变到具有热力学能 U_2 的状态 2 时，其热力学能的变化 ΔU 为 $U_2 - U_1$ 。设此过程体系从环境吸收了热量 Q ，体系对环境做功为 W ，根据热力学第一定律，体系的热力学能变化等于以功和热的形式传递的能量。

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

换句话说，体系在过程中热力学能的变化等于体系吸收的热量与体系对环境所做的功之和。式 (1-1) 就是热力学第一定律的数学表达式，它适用于封闭体系的任何过程。例如某一体系从环境吸收 50J 热量，对环境做了 30J 功，则体系的热力学能变 ΔU 为： $\Delta U = (+50) + (-30) = 20\text{J}$ ，这表示体系在过程中热力学能净增加 20J。

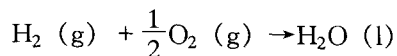
在公式 $\Delta U = Q + W$ 中，左边的 ΔU 只与始终态有关，与途径无关，而右边的 Q 和 W 却都与途径有关，这说明在不同的途径中“ $Q + W$ ”之值必然相等。

第三节 热 化 学

化学反应总是伴有热量的吸收或放出，这种能量变化对化学反应来说是十分重要的。把热力学理论和方法应用到化学反应中，讨论和计算化学反应的热量变化的学科称为热化学。

一、化学反应的热效应

化学反应过程中，反应物的化学键要断裂，又要生成一些新的化学键以形成产物。例如在下面的化学反应中：



H-H键和O-O键断裂，要吸收热量；而H-O键的形成，要放出热量。化学反应的热效应就是要反映出这种由化学键的断裂和生成所引起的热量变化。如果不严格地定义反应热效应的话，可能就会使反应热效应失去上述的意义。

在我们研究的无非体积功的体系和反应中，化学中反应的热效应可以定义为：当生成物与反应物的温度相同时，化学反应过程中吸收或放出的热量。化学反应热效应一般称为反应热。

之所以要强调生成物的温度和反应物的温度相同，是为了避免将使生成物温度升高或降低所引起的热量变化混入反应热中，只有这样，反应热才真正是化学反应引起的热量变化。

化学反应过程中，体系的热力学能改变量 ΔU 与反应物的热力学能 $U_{\text{反应物}}$ 和产物的热力学能 $U_{\text{产物}}$ 应有如下关系：

$$\Delta U = U_{\text{产物}} - U_{\text{反应物}}$$

结合热力学第一定律的数学表达式 $\Delta U = Q + W$ 则有：

$$U_{\text{产物}} - U_{\text{反应物}} = Q + W \quad (1-2)$$

式(1-2)就是热力学第一定律在化学反应中的具体体现。式中的反应热 Q ，因化学反应的具体方式不同，有着不同的内容，下面分别加以讨论。

(一) 恒容反应热

在恒容过程中完成的化学反应称为恒容反应，其热效应称恒容反应热，通常用 Q_V 表示。

由(1-2)可得

$$\Delta U = Q_V + W \quad (1-3)$$

式中的功 $W = -P\Delta V$ ，恒容反应过程中 $\Delta V = 0$ ，故 $W = 0$

式(1-3)变成

$$\Delta U = Q_V \quad (1-4)$$

式(1-4)告诉我们，在恒容反应过程中，体系吸收或放出的热量全部用来改变体系的热力学能。

当 $\Delta U > 0$ 时，则 $Q_V > 0$ ，该反应是吸热反应；当 $\Delta U < 0$ 时，则 $Q_V < 0$ ，该反应是放热反应。

(二) 恒压反应热

在恒压过程中完成的化学反应称为恒压反应，其热效应称为恒压反应热，通常用 Q_P 表示。

由式(1-2)可得

$$\Delta U = Q_P + W$$

当非体积功为零时，由于 $W = -P\Delta V$ ，上式可变成

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V \quad (1-5)$$

恒压过程 $\Delta P = 0$ ， $P_2 = P_1 = P$ ，式(1-5)可变成

$$\begin{aligned} Q_P &= U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1 \\ &= (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) \end{aligned} \quad (1-6)$$

因为 U 、 P 、 V 都是体系的状态函数，故 $U + PV$ 必然是体系的状态函数，这个状

态函数用 H 表示, 称为热焓, 简称焓。它是具有加和性质的物理量。

$$\text{由} \quad H = U + PV \quad (1-7)$$

故式 (1-6) 可写作

$$Q_P = \Delta H \quad (1-8)$$

在恒压反应过程中, 体系吸收或放出的热量全部用来改变体系的热焓。

二、盖斯定律

(一) 热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式叫热化学方程式。例如:



$\Delta_r H_m^\circ$ 称之为标准摩尔焓变, $\Delta_r H_m^\circ$ 常略去下标 m , 简写成 $\Delta_r H^\circ$ 。它表示某反应所给定的反应方程式进行 1mol 反应的焓变。例如, 对于上述反应, 当 1mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和 0.5mol $\text{O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 时的焓变值为 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

因为化学反应的热效应不仅与反应的条件, 如温度、压力等有关, 而且与反应物和产物的物态、数量等有关, 故在书写热化学方程式时要注意以下几点:

1. 要注明反应的温度和压力。如果温度为 298K , 压力为 P° ($1.00 \times 10^5 \text{Pa}$) 时, 习惯上不再予以注明。

2. 必须在化学式的右侧注明物质的状态。可分别用小写的 s (solid)、 l (liquid)、 g (gas) 表示该物质是固态、液态或气态; 如果物质有几种晶型也应注明是哪一种; 如为水溶液时, 用 aq (aqueous solution) 表示。

3. $\Delta_r H^\circ$ 的单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在此摩尔表示摩尔焓变。对于代表同一化学反应的不同化学计量方程式, 由于摩尔的基本单元不同, $\Delta_r H^\circ$ 的数值大小不同, 所以在书写热化学反应方程式时须注意反应热应该与一定的反应式相对应。

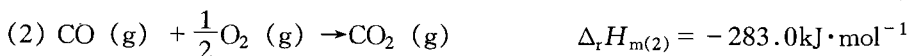
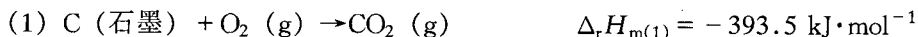
4. 在相同条件下, 正反应和逆反应的反应热数值相等, 符号相反。

(二) 盖斯定律

1840年前后, 俄籍瑞士科学家盖斯指出, 一个化学反应若能分解成几步来完成, 总反应的焓变 $\Delta_r H$ 等于各步分反应的焓变 $\Delta_r H_i$ 之和 (r 是 reaction 的词头)。这就是盖斯定律, 这条定律实质上是热力学理论在化学反应中具体应用的必然结果。

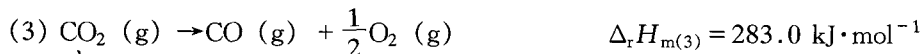
根据盖斯定律, 可由已知的化学反应热来求得某反应的摩尔反应热。

[例 1-1] 已知

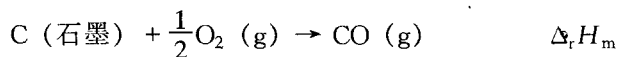


求: $\text{C}(\text{石墨}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m$ 是多少?

解: 反应 (2) 的逆反应为:



(1) + (3) 得



由盖斯定律

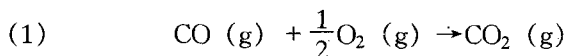
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m &= \Delta_r H_{m(1)} + \Delta_r H_{m(3)} \\ &= -393.5 + 283.0 \\ &= -110.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

三、生成热

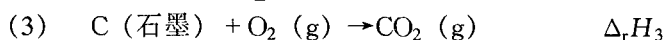
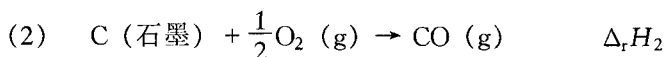
由盖斯定律求算反应热，需要知道许多反应的热效应，要将反应分解成几个已知反应，有时也是很复杂的过程。

从根本上讲，如果知道了反应物和产物的状态函数焓 H 的值，反应的 $\Delta_r H$ 即可由产物的焓 H 减去反应物的焓 H 而得到。从式 (1-7) 焓 H 的定义看到 $H = U + PV$ ，由于有 U 存在， H 值不能实际求得。人们采取了一种相对的方法去定义物质的焓值，从而求出反应的 $\Delta_r H$ 。

由盖斯定律可知，反应



的 $\Delta_r H_1$ ，可由下面两个反应的 $\Delta_r H$ 来求得：



$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_3 - \Delta_r H_2$$

$\Delta_r H_2$ 和 $\Delta_r H_3$ 都是由单质生成某物质的反应的反应热，反应 (2) 和 (3) 分别是 CO 和 CO_2 的生成反应（生成反应中反应物和生成物的一些具体规定，下一节将具体介绍）。如果我们以单质的焓值 H_C ， H_{O_2} 等为相对零值，则 $\Delta_r H_2$ 和 $\Delta_r H_3$ 可用以表示 CO 和 CO_2 以单质为零点的相对焓值。

我们测得各种物质的生成反应的热效应，即各种物质的相对焓值，利用这些值即可求出各种反应的 $\Delta_r H$ 。我们称这些相对焓值为物质的生成热，下面详细讨论有关生成热的一系列问题。

(一) 生成热的定义

在热力学标准状态下，在某温度下，由最稳定单质生成 1mol 纯物质时的恒压热效应，叫做该温度下该纯物质的标准摩尔生成焓，或简称标准生成热，用符号 $\Delta_f H_m^\circ$ 表示（或简写成 $\Delta_f H^\circ$ ），其单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当然，处于标准状态下各元素的最稳定单质的标准生成热为零。

一些物质在 298K 下的标准生成热见表 1-1。

表 1-1 一些物质 298K 时的标准摩尔生成热

物 质	$\Delta_f H_m^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	物 质	$\Delta_f H_m^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Br}_2 (\text{g})$	+ 30.907	NaOH (s)	- 426.73
C (s) 金刚石	+ 1.897	$\text{H}_2\text{O (l)}$	- 285.83
CO (g)	- 110.52	$\text{H}_2\text{O (g)}$	- 241.82