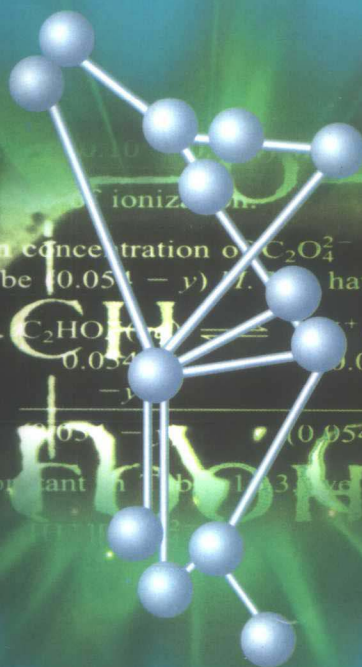


● 国家理科基地名牌课程建设教材

# JIANMING WUJIHUA XUE

# 简明 无机化学

主编 周正民



郑州大学出版社

国家理科基地名牌课程建设教材

# 简明无机化学

主 编 周正民

郑州大学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

简明无机化学/周正民主编. — 郑州: 郑州大学出版社, 2002. 2  
ISBN 7-81048-519-9

I. 简… II. 周… III. 无机化学-高等学校-教材 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 048751 号

---

出版社: 郑州大学出版社

(地址: 郑州市大学路 40 号

邮政编码: 450052)

发行单位: 郑州大学出版社

承印单位: 河南东方制图印刷有限公司

开本: 787 mm × 1 092 mm

1/16

印张: 17.875

字数: 424 千字

印数: 1 ~ 3 000 册

版次: 2002 年 2 月第 1 版

印次: 2002 年 2 月第 1 次印刷

---

书号: ISBN 7-81048-519-9/0 · 1

定价: 26.00 元

## 《简明无机化学》作者名单

主 编 周正民

副主编 徐 琰 王振民 贾汉东

7/11/2024

## 内容提要

本书是根据面向 21 世纪化学教学体系和课程改革的需要编写的,编写中力求少而精,在充分注意教材的先进性、科学性和系统性的同时,突出文字叙述的简明性和可读性.全书共分 10 章,主要包括热力学初步、基本化学反应原理、物质结构和元素、化合物知识等内容.教学时数为 72 学时.可作为大学本科化学、化工类,医药、卫生类专业普通化学或无机化学教学的教材或参考书.

## 前 言

《简明无机化学》一书是作为郑州大学化学系化学专业和应用化学专业《无机化学》(一)的教材编就的. 它是我们近年来围绕课程体系、教学内容改革所做工作的初步成果.

1998 年河南省教育厅下达了《面向 21 世纪化学教学课程体系和教学内容的改革研究》, 1999 年教育部又批准将郑州大学化学系的《无机化学》课程作为国家理科基地名牌课程. 这要求我们在教学内容、课程体系改革上要下大功夫, 以便在有限的时间内传授给学生较多的适应时代发展需要的新知识, 在充分调查研究、借鉴国内外先进经验的基础上, 结合郑州大学化学系的教学实践, 自 2000 年起我系将原来在大学一年级完成的《无机化学》改为分段教学. 第一阶段开设《无机化学》(一)(一年级), 第二阶段在学生修完理论化学课程后, 开出《无机化学》(二)(大学三年级), 课程设置的改革, 课程内容必须与之相适应, 本书就是在此条件下编写的.

作为《无机化学》(一)的《简明无机化学》在突出其新颖性、科学性、可读性和简明性的同时, 充分注意学生自我拓展知识能力的培养. 书的内容侧重基本无机化学理论和基本无机化学反应. 全书共分十章. 周正民教授编写了第六、七、八章, 徐琰副教授编写第三、四、五章及附录, 王振民教授编写第九、十章, 贾汉东教授编写第一、二章, 最后由周正民、王振民二位教授统一修改定稿.

编书过程中得到郑州大学和化学系有关领导、郑州大学教务处的大力支持和帮助, 化学系无机化学学科樊耀亭教授, 何占航、冉春玲、孟祥茹副教授及李刚老师等为本书的完成均付出了不少心血, 在此, 深表谢意.

然作者水平有限, 想书中错误和不当之处一定不少, 诚望予以指正, 不胜感激.

编者

2001 年 6 月写于郑州大学化学系

# 目 录

|                                                                  |      |
|------------------------------------------------------------------|------|
| <b>第1章 化学热力学与化学平衡</b>                                            | (1)  |
| 第1节 几个基本概念                                                       | (1)  |
| 1.1 体系和环境                                                        | (1)  |
| 1.2 状态和状态函数                                                      | (2)  |
| 1.3 过程和途径                                                        | (2)  |
| 第2节 热力学第一定律                                                      | (3)  |
| 2.1 热力学第一定律的表述                                                   | (3)  |
| 2.2 热力学第一定律的数学式                                                  | (3)  |
| 第3节 热化学                                                          | (4)  |
| 3.1 化学反应热效应                                                      | (4)  |
| 3.2 热化学方程式                                                       | (5)  |
| 3.3 反应热的计算                                                       | (5)  |
| 第4节 热力学第二定律与化学反应的方向和限度                                           | (7)  |
| 4.1 自发过程的共同特征                                                    | (7)  |
| 4.2 热力学第二定律及熵( $S$ )                                             | (7)  |
| 4.3 化学反应方向和限度的 $\Delta G$ 判据                                     | (9)  |
| 第5节 化学平衡                                                         | (11) |
| 5.1 化学平衡与平衡常数                                                    | (11) |
| 5.2 标准平衡常数 $K^\ominus$ 与化学反应的标准自由能变( $\Delta_r G_m^\ominus$ )的关系 | (15) |
| 5.3 化学平衡的移动                                                      | (17) |
| 5.4 化学平衡计算                                                       | (19) |
| 习 题                                                              | (22) |
| <b>第2章 化学反应速率</b>                                                | (26) |
| 第1节 化学反应速率表示法                                                    | (26) |
| 第2节 浓度与反应速率                                                      | (27) |
| 2.1 化学反应的动力学分类                                                   | (27) |
| 2.2 基元反应的速率方程——质量作用定律                                            | (28) |
| 2.3 复杂反应的速率方程                                                    | (28) |
| 2.4 反应级数                                                         | (29) |
| 第3节 温度与反应速率——活化能                                                 | (30) |
| 3.1 范特荷夫规则                                                       | (30) |
| 3.2 阿仑尼乌斯公式                                                      | (30) |
| 第4节 反应速率理论                                                       | (33) |

|            |                   |      |
|------------|-------------------|------|
| 4.1        | 碰撞理论              | (33) |
| 4.2        | 过渡态理论             | (34) |
| 第5节        | 催化作用              | (35) |
| 第6节        | 反应机制              | (36) |
| 习 题        |                   | (38) |
| <b>第3章</b> | <b>酸碱平衡</b>       | (41) |
| 第1节        | 电解质理论简介           | (41) |
| 1.1        | 基本概念              | (41) |
| 1.2        | 强电解质溶液理论简介        | (41) |
| 1.3        | 阿仑尼乌斯电离理论         | (42) |
| 1.4        | 布朗斯特酸碱理论          | (42) |
| 1.5        | 路易斯酸碱电子理论         | (43) |
| 第2节        | 水溶液中的电离平衡         | (44) |
| 2.1        | 水的电离平衡            | (44) |
| 2.2        | 弱电解质的电离平衡         | (46) |
| 2.3        | 弱电解质溶液中离子浓度       | (49) |
| 第3节        | 缓冲溶液              | (52) |
| 3.1        | 缓冲溶液的概念和组成        | (52) |
| 3.2        | 缓冲溶液作用的原理和缓冲范围    | (52) |
| 3.3        | 缓冲溶液的有关计算         | (54) |
| 第4节        | 盐类水解              | (55) |
| 4.1        | 盐的水解              | (55) |
| 4.2        | 盐溶液 pH 值的有关计算     | (58) |
| 4.3        | 影响水解的因素           | (59) |
| 习 题        |                   | (60) |
| <b>第4章</b> | <b>沉淀 - 溶解平衡</b>  | (62) |
| 第1节        | 溶解度与溶度积           | (62) |
| 1.1        | 溶度积常数             | (62) |
| 1.2        | 溶解度与溶度积的关系        | (63) |
| 第2节        | 沉淀 - 溶解平衡的移动      | (64) |
| 2.1        | 溶度积规则             | (64) |
| 2.2        | 溶度积规则的应用          | (64) |
| 2.3        | 影响沉淀 - 溶解的其他因素    | (68) |
| 习 题        |                   | (69) |
| <b>第5章</b> | <b>氧化还原反应与电化学</b> | (71) |
| 第1节        | 氧化还原反应方程式的平衡      | (71) |
| 1.1        | 氧化数法              | (71) |
| 1.2        | 离子 - 电子法          | (73) |

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| 第2节 电极电势 .....                     | (74)  |
| 2.1 原电池 .....                      | (74)  |
| 2.2 电极电势 .....                     | (75)  |
| 2.3 标准氢电极和标准电极电势 .....             | (75)  |
| 2.4 电极电势和吉布斯(Gibbs)自由能变 .....      | (78)  |
| 2.5 影响电极电势的因素——能斯特(Nernst)方程 ..... | (79)  |
| 2.6 电极电势的应用 .....                  | (80)  |
| 第3节 元素电势图 .....                    | (82)  |
| 3.1 元素标准电极电势图 .....                | (82)  |
| 3.2 电势 - pH 图 .....                | (83)  |
| 第4节 电解 .....                       | (84)  |
| 4.1 电解定律 .....                     | (84)  |
| 4.2 分解电压 .....                     | (85)  |
| 4.3 电解的应用 .....                    | (85)  |
| 第5节 化学电源简介 .....                   | (86)  |
| 5.1 干电池 .....                      | (86)  |
| 5.2 蓄电池 .....                      | (87)  |
| 5.3 燃料电池 .....                     | (88)  |
| 第6节 金属的腐蚀与防止 .....                 | (88)  |
| 6.1 金属腐蚀的分类 .....                  | (88)  |
| 6.2 金属的防腐 .....                    | (89)  |
| 习 题 .....                          | (91)  |
| <b>第6章 原子结构</b> .....              | (94)  |
| 第1节 微观世界中的原子 .....                 | (94)  |
| 1.1 原子的组成 .....                    | (94)  |
| 1.2 原子运动的基本规律 .....                | (95)  |
| 1.3 对电子运动规律的认识过程 .....             | (95)  |
| 第2节 描述核外电子运动的量子力学方法 .....          | (99)  |
| 2.1 氢原子体系的薛定谔方程 .....              | (99)  |
| 2.2 量子数的物理意义 .....                 | (101) |
| 第3节 波函数和电子云的图示方法 .....             | (104) |
| 3.1 $\psi$ 和 $\psi^2$ 的含义 .....    | (104) |
| 3.2 $\psi$ 的图像 .....               | (106) |
| 3.3 $\psi^2$ 的图像 .....             | (108) |
| 第4节 多电子原子的结构 .....                 | (110) |
| 4.1 多电子原子的能级 .....                 | (110) |
| 4.2 基态原子的电子排布 .....                | (113) |
| 第5节 元素性质的周期性变化 .....               | (116) |

|            |                       |       |
|------------|-----------------------|-------|
| 5.1        | 元素周期表 .....           | (116) |
| 5.2        | 元素性质的周期变化 .....       | (118) |
| 第6节        | 原子光谱和X光电子能谱 .....     | (123) |
| 6.1        | 原子光谱 .....            | (123) |
| 6.2        | X光电子能谱 .....          | (124) |
| 习 题        | .....                 | (126) |
| <b>第7章</b> | <b>化学键和分子结构</b> ..... | (128) |
| 第1节        | 离子键与离子型晶体 .....       | (128) |
| 1.1        | 离子键的形成 .....          | (128) |
| 1.2        | 离子键的特点 .....          | (129) |
| 1.3        | 离子的类型 .....           | (131) |
| 1.4        | 离子的电荷与半径 .....        | (131) |
| 1.5        | 常见的离子型晶体 .....        | (133) |
| 1.6        | 离子键的强度和晶格能 .....      | (135) |
| 1.7        | 离子极化 .....            | (136) |
| 第2节        | 共价键 .....             | (138) |
| 2.1        | 价键理论 .....            | (138) |
| 2.2        | 分子轨道理论 .....          | (142) |
| 第3节        | 共价分子的空间结构 .....       | (146) |
| 3.1        | 杂化轨道理论 .....          | (146) |
| 3.2        | 价层电子对互斥理论 .....       | (148) |
| 第4节        | 键参数和共价分子的性质 .....     | (152) |
| 4.1        | 重要的共价键参数 .....        | (152) |
| 4.2        | 共价分子的性质 .....         | (154) |
| 第5节        | 共价分子间的作用力 .....       | (155) |
| 5.1        | 范德华引力 .....           | (156) |
| 5.2        | 氢键 .....              | (157) |
| 5.3        | 分子晶体和原子晶体 .....       | (157) |
| 第6节        | 金属键和金属型晶体 .....       | (158) |
| 6.1        | 金属键 .....             | (158) |
| 6.2        | 金属晶体 .....            | (160) |
| 习 题        | .....                 | (163) |
| <b>第8章</b> | <b>配位化合物</b> .....    | (166) |
| 第1节        | 配位化合物的基本概念 .....      | (166) |
| 1.1        | 配位化合物的定义 .....        | (166) |
| 1.2        | 配位化合物的组成 .....        | (167) |
| 1.3        | 配位化合物的类型 .....        | (169) |
| 1.4        | 配位化合物的命名 .....        | (171) |

|             |                                         |       |
|-------------|-----------------------------------------|-------|
| 1.5         | 配位化合物的空间结构及几何异构现象 .....                 | (172) |
| 第2节         | 配位化合物的价键理论 .....                        | (175) |
| 2.1         | 价键理论 .....                              | (175) |
| 2.2         | 价键理论的应用 .....                           | (179) |
| 第3节         | 配离子在水溶液中的解离平衡 .....                     | (180) |
| 3.1         | 配合物稳定常数的表示法 .....                       | (180) |
| 3.2         | 配合物稳定常数的应用 .....                        | (182) |
| 3.3         | 影响配合物稳定性的因素 .....                       | (186) |
| 第4节         | 配位化合物的应用 .....                          | (190) |
| 4.1         | 配位化合物在无机化学方面的应用 .....                   | (190) |
| 4.2         | 配位化合物在分析化学方面的应用 .....                   | (192) |
| 4.3         | 配位化合物在有机化学方面的应用 .....                   | (193) |
| 习 题         | .....                                   | (195) |
| <b>第9章</b>  | <b>主族元素</b> .....                       | (198) |
| 第1节         | 碱金属和碱土金属 .....                          | (198) |
| 1.1         | 碱金属和碱土金属的通性 .....                       | (198) |
| 1.2         | 碱金属和碱土金属单质的性质 .....                     | (199) |
| 1.3         | 碱金属和碱土金属的氧化物及氢氧化物 .....                 | (201) |
| 1.4         | 碱金属和碱土金属的盐 .....                        | (204) |
| 第2节         | p 区元素 .....                             | (205) |
| 2.1         | p 区元素单质的性质 .....                        | (206) |
| 2.2         | p 区元素重要的化合物 .....                       | (209) |
| 2.3         | 惰性电子对效应和周期表的对角线关系 .....                 | (219) |
| 习 题         | .....                                   | (220) |
| <b>第10章</b> | <b>副族元素</b> .....                       | (223) |
| 第1节         | 铜族和锌族元素 .....                           | (223) |
| 1.1         | 概述 .....                                | (223) |
| 1.2         | 单质的物理性质和化学性质 .....                      | (224) |
| 1.3         | 重要化合物 .....                             | (225) |
| 1.4         | Cu(I)和 Cu(II), Hg(I)和 Hg(II)的相互转化 ..... | (227) |
| 第2节         | 过渡元素 .....                              | (229) |
| 2.1         | 过渡元素概述 .....                            | (229) |
| 2.2         | 钛及其重要化合物 .....                          | (233) |
| 2.3         | 铬及其重要化合物 .....                          | (234) |
| 2.4         | 锰的重要化合物 .....                           | (237) |
| 2.5         | 铁、钴、镍及其重要化合物 .....                      | (240) |
| 习 题         | .....                                   | (247) |
| <b>附 录</b>  | .....                                   | (250) |

|      |                             |       |
|------|-----------------------------|-------|
| 附录 A | 常用换算关系 .....                | (250) |
| 附录 B | 基本常数和数据 .....               | (251) |
| 附录 C | 酸碱的电离常数 .....               | (252) |
| 附录 D | 难溶化合物的溶度积常数 .....           | (253) |
| 附录 E | 标准电极电势 .....                | (254) |
| 附录 F | 一些物质的热力学性质 .....            | (262) |
| 附录 G | 配合物的稳定常数(291 ~ 298 K) ..... | (270) |

# 第1章 化学热力学与化学平衡

热力学是研究能量相互转换过程中所应遵循的规律的科学. 它研究在各种物理变化和化学变化中所发生的能量效应; 研究在一定条件下某过程能否自发进行, 若能自发进行, 进行到什么程度为止, 这就是变化的方向和限度问题.

热力学的一切结论主要是建立在2个经验定律基础之上的, 这2个定律就是热力学第一定律和热力学第二定律, 它是人们经验的总结. 它不能从逻辑上或用其他理论方法来加以证明, 但它的正确性已由无数次的实验事实所证实.

热力学基本原理在化学过程及与化学相关的物理过程中的应用构成“化学热力学”这一门学科. 化学热力学主要研究和解决的问题有: ①研究化学过程及与化学过程密切相关的物理过程中的能量效应; ②判断某一热力学过程在一定条件下是否可能进行, 确定被研究物质的稳定性, 确定从某一化学过程所能取得的产物的最大产量等.

这些问题的解决, 无疑将对生产和科学的发展起到巨大的推动作用.

热力学在解决问题时所应用的方法, 是严格的数理逻辑的推理方法. 热力学方法有以下特点. 首先, 热力学的研究对象是具有足够大质量的体系. 热力学只研究物质的宏观性质, 对于物质的微观性质即个别或少数分子、原子的行为, 无从作出解答. 其次, 热力学只需知道体系的起始状态和最终状态以及过程进行的外界条件, 就可以进行相应的计算. 它不依赖于物质结构的知识, 亦无须知道过程进行的机制, 这是热力学之所以简易而方便地得到广泛应用的重要原因. 但亦正是由于这个原因, 热力学对过程之能否自发进行的判断, 就只能是知其然而不知其所以然, 停留在对客观事物的表面了解而不知其内在原因的水平上. 第三, 在热力学所研究的变量中, 没有时间的概念. 所以, 它不涉及过程进行的速率问题, 它只能说明过程能不能自发进行, 以及进行到什么程度为止, 至于过程在何时发生和以怎样的速率进行, 热力学无法预测. 以上所述的特点既是热力学方法的优点, 也是它的局限性.

## 第1节 几个基本概念

### 1.1 体系和环境

将一部分物质从其他部分中划分出来作为研究对象, 这一部分物质被称为“体系”.

体系之外并与之有相互作用的、密切相关的部分称为“环境”。在体系和环境之间,一定有一个边界,这边界可以是实在的物理界面,亦可以是虚构的界面。根据体系和环境间交换物质和能量的不同情况,热力学体系可分为3种类型:①敞开体系.这种体系与环境间既有物质交换,又有能量交换;②封闭体系.这种体系与环境间没有物质交换,只有能量交换;③孤立体系.这种体系与环境间既无物质交换,也无能量交换。

究竟选择哪一部分物质作为体系,并无特定的规则,而应根据客观情况的需要,以处理问题的方便为标准。

## 1.2 状态和状态函数

### 1.2.1 状态、状态函数的含义

某一热力学体系的状态是体系的物理性质和化学性质的综合表现,体系状态的状态函数称为状态函数。这些状态函数都是宏观物理量,如质量、温度、压力、体积、浓度、密度、黏度和折光率等。此外,以后将要介绍的体系的内能、焓、熵和自由能等也是状态函数。当所有的状态函数都不随时间而发生变化时,则称体系处于一确定状态。在这些状态函数中,只要有任意一个发生变化,就说该体系的热力学状态发生了变化。

### 1.2.2 状态函数的分类

状态函数可分作2类。

(1)具有容量性质的状态函数 这类状态函数的数值与体系中物质的量成正比,且具有加和性。即整个体系的容量性质的函数数值,是体系中各部分该函数数值的总和。例如:体积、质量等。

(2)具有强度性质的状态函数 这类状态函数的数值与体系中物质的量无关,在体系中没有加和性。整个体系的数值与各个部分的数值相同。例如:气体压力、温度及密度等。

不论是具有容量性质的状态函数,还是具有强度性质的状态函数,都具有以下共同特征:①定态取定值,即状态函数的取值只说明体系当时所处的状态,而不能说明体系以前的状态;②状态函数的改变量只取决于始终态,而与过程无关。所谓状态函数的改变量是指终态状态函数与始态状态函数之差值,如  $\Delta P = P_2 - P_1$ ,  $\Delta V = V_2 - V_1$  等。另外,体系状态函数之间不是互相独立无关的物理量,往往某一状态函数发生变化,至少将会引起另外一个甚至多个状态函数也随之发生改变。

## 1.3 过程和途径

体系状态发生的一切变化均称为“过程”。在体系状态发生变化时,由同一始态到同一终态,可以经由不同的方式,这种方式被称为“途径”。具体过程可以有不同的命名,如等温过程、等压过程等。

## 第2节 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律,或能量守恒定律应用于热力学体系就是热力学第一定律.

### 2.1 热力学第一定律的表述

体系内能的变化( $\Delta U$ )等于体系从环境吸收的热( $Q$ )与体系对环境所做功( $W$ )之差值.

### 2.2 热力学第一定律的数学式

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

#### 2.2.1 内能( $U$ )

包含在体系内的物质所具有的各种能量的总和,它包括物质分子的平动能、转动能、振动能、分子间位能、电子运动能及原子核能等.

$U$  是状态函数,具有容量性质,且其绝对值不可测.

#### 2.2.2 热和功

(1) 热 由于温差而造成的体系与环境间能量的传递形式,叫做热.

符号规定:体系从环境吸热为“ $+Q$ ”;体系向环境放热为“ $-Q$ ”.

(2) 功 除热之外,体系与环境间存在的其他能量的传递形式,叫做功.

符号规定:体系对环境作功为“ $+W$ ”;环境对体系作功为“ $-W$ ”.

热( $Q$ )和功( $W$ )均不是状态函数,其量值与过程紧密相关.

#### 2.2.3 体积功的计算

功的形式多种多样,可分为体积功和非体积功两大类.非体积功包括机械功、表面功、电功等;体积功则是体系反抗外部压力  $F_{\text{外}}$  而使体积改变所作的功.设有一理想钢筒与一面积为  $A$  的理想活塞,内封有理想气体,在  $F_{\text{外}}$  作用下移动,其体积功可以用下式进行计算:

$$W = F_{\text{外}} \cdot \Delta L$$

即体积功等于在外力方向上的位移  $\Delta L$  与该外力之积.因  $p_{\text{外}} = \frac{F}{S}$ ,  $\Delta L = \frac{\Delta V}{S}$

所以,  $W = F_{\text{外}} \cdot \Delta L$  与  $W = p_{\text{外}} \cdot S \cdot \frac{\Delta V}{S} = p_{\text{外}} \cdot \Delta V$  等效

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

当  $p_{\text{外}} < p_{\text{体}}$  时,为膨胀过程.这时,  $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$ ,  $p_{\text{外}} \cdot \Delta V > 0$ ,  $W > 0$ ,表明体系对环境作功.

当  $p_{\text{外}} > p_{\text{体}}$  时, 为压缩过程. 这时,  $\Delta V = V_2 - V_1 < 0$ ,  $p_{\text{外}} \cdot \Delta V < 0$ ,  $W < 0$ , 表明环境对体系作功.

当  $p_{\text{外}} = p_{\text{体}}$  时, 活塞不动,  $\Delta V = V_2 - V_1 = 0$ ,  $p_{\text{外}} \cdot \Delta V = 0$ ,  $W = 0$ .

以上计算明确显示, 功 ( $W$ ) 与过程有关, 它不是状态的函数.

### 第 3 节 热化学

化学反应常伴有吸热或放热现象, 对这些热效应作精确测定或描述, 便构成热化学的内容.

热化学是应用热力学第一定律来研究化学反应热效应的科学.

#### 3.1 化学反应热效应

##### 3.1.1 含义

产物与反应物温度相同, 且反应过程中体系只对抗外压作体积功 (非体积功  $W' = 0$ ) 时, 化学反应体系所吸收或放出的热, 称为化学反应热效应或反应热.

##### 3.1.2 热效应的分类

(1) 等容热效应 由热力学第一定律可知,

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - W = Q - (p_{\text{外}} \cdot \Delta V + W') \xrightarrow{W'=0} Q - p_{\text{外}} \cdot \Delta V \\ &\xrightarrow{V_1=V_2} Q_V - 0 \\ \text{故有} \quad Q_V &= \Delta U.\end{aligned}$$

等容反应热  $Q_V$  在数值上等于反应体系内能的改变 ( $\Delta U$ ).

(2) 等压热效应及焓 ( $H$ ) 当  $W' = 0$  时, 由热力学第一定律可知,

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - p_{\text{外}} \cdot \Delta V = Q - p_{\text{外}} (V_2 - V_1) = Q - p_{\text{外}} \cdot V_2 + p_{\text{外}} \cdot V_1 \\ &\xrightarrow{p_1=p_2=p_{\text{外}}} Q_P - p_2 \cdot V_2 + p_1 \cdot V_1\end{aligned}$$

故有

$$\begin{aligned}Q_P &= (U_2 - U_1) + p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1 = (U_2 + p_2 \cdot V_2) - (U_1 + p_1 \cdot V_1) \\ &= H_2 - H_1 \quad Q_P = \Delta H\end{aligned}$$

等压反应热  $Q_P$  在数值上等于反应体系的焓变  $\Delta H$ .

说明: 热力学中定义,  $H = U + p \cdot V$ ,  $H$ ——焓, 状态函数, 具有容量性质.

(3)  $Q_P$  与  $Q_V$  的关系 一般说来, 当由同样的反应物到产物时, 经由不同的过程. 例如, 等压过程和等容过程的  $Q$  是不相等的, 即  $Q_P \neq Q_V$ , 表明热 ( $Q$ ) 不是状态函数. 两者有何种关系呢?

因为,  $Q_P = \Delta U + p_{\text{外}} \cdot \Delta V = \Delta U + (p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1) = \Delta H$ ,

所以

$$Q_p = Q_v + p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1.$$

若有  $n_1$  mol, 体积为  $V_1$  的气体反应物, 有  $n_2$  mol, 体积为  $V_2$  的气体产物, 且反应物、产物均可看做理想气体, 则有

$Q_p = Q_v + n_2 \cdot R \cdot T - n_1 \cdot R \cdot T = Q_v + (n_2 - n_1) \cdot R \cdot T$  (因反应热是在等温条件下定义的, 所以有  $T_1 = T_2 = T$ )

即

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

其中,  $\Delta n$  等于气体产物的总物质的量 (反应中以计量数表示) 减去气体反应物的总物质的量的差值;  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

对于纯液、固相反应, 有:

$$Q_p = Q_v + p_{\text{外}} \cdot \Delta V \xrightarrow{\Delta V \rightarrow 0} Q_v$$

对于  $\Delta n = 0$  的有气体物质所参与的反应, 亦有:

$$Q_p = Q_v$$

例如, 反应  $\text{C}_{\text{石墨}} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ , 有  $Q_p = Q_v$ .

### 3.2 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. 对其写法有如下要求:

(1) 因为  $Q_p = \Delta H$ ,  $Q_v = \Delta U$ , 所以, 当用  $\Delta H$  和  $\Delta U$  分别表示等压反应热和等容反应热时, 吸热:  $\Delta H, \Delta U$  取“+”; 放热:  $\Delta H, \Delta U$  取“-”.

(2) 热化学方程式中应标明参与反应各物种的物态、温度、熔点和晶型等. 习惯上, 若不标明  $p$  和  $T$  的具体数值时, 它们分别为  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  和  $298 \text{ K}$ .

(3) 热化学方程式表示一个已经完成的反应, 方程式中化学式前的系数只表示参与反应的摩尔数, 不表示分子数. 因此, 必要时可以写作分数形式, 但系数不同, 同一反应的反应热的数值也不同.  $\Delta H$  和  $\Delta U$  均具容量性质, 当方程式两边同除以或同乘以某数时,  $\Delta H$  和  $\Delta U$  亦应作同样处理.

(4) 因  $\Delta H$  和  $\Delta U$  均为状态函数改变量, 所以, 当体系始终态倒置, 即热化学方程式倒置时, 反应热  $\Delta H$  和  $\Delta U$  的数值不变, 但要改变符号.

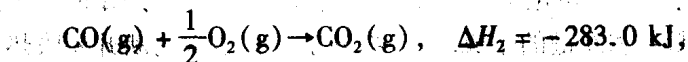
### 3.3 反应热的计算

#### 3.3.1 由 Hess 定律计算反应热

(1) Hess 定律 一个化学反应, 一步完成与分步完成时的反应热不变.

(2) 应用 依 Hess 定律, 利用一些反应的已知反应热  $\Delta H$ , 可方便求出另一反应的未知反应热, 而被求的未知反应热, 往往很难用实验方法直接测得.

例, 已知  $\text{C}_{\text{石墨}} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}), \Delta H_1 = -393.5 \text{ kJ}$ ,



求  $\text{C}_{\text{石墨}} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}), \Delta H_3 = ?$