

中学教师进修丛书

无机化学

(二)

上海教育学院分院 编

教育科学出版社

中学教师进修丛书

无机化学

第二册

上海教育学院分院 编

教育科学出版社

内 容 简 介

本书包括热力学第一定律和热化学、化学反应速度、化学平衡和热力学第二定律、电离平衡和溶度积原理、酸碱理论、络合物、氧化-还原反应和电化学七章内容。编写的特点是：联系中学化学教学实际；深入浅出，叙述详尽，便于自学；反映新的化学观点和成就。

本书除作为中学教师进修院校化学专业的教材以外，也可供自学和教学参考之用。

中学教师进修丛书

无 机 化 学

第 二 册

上海教育学院分院 编

*

教育科学出版社出版

(北京北环西路10号)

新华书店北京发行所发行

北京燕华营印刷厂印装

*

开本 787×1092 毫米 $1/32$ 印张13 字数285,000

1983年5月第1版(新版) 1983年10月第1次印刷

印数：1—15,000册

书号：7232·174 定价：1.25元

出版说明

本书原系《上海市中学教师进修教材》中的一种。

《上海市中学教师进修教材》是由上海市教育局组织编写的，其中一部分已由上海教育出版社出版。为了更好地满足全国各地中学教师进修的需要，上海教育出版社已将这些教材中的一部分移转本社出版，列入《中学教师进修丛书》。

《无机化学》由上海市中学教师进修教材编写组编写，共四册。第一、二册为理论部分，曾由上海教育出版社出版，我社仍按原版出版，但经作者作了修订。第三、四册为元素部分，已由我社出版。

希望中学教师和其他读者在使用中提出意见，以便今后进一步修订，使之更有助于中学教师的进修提高。

教育科学出版社

一九八三年四月

目 录

第6章 热力学第一定律和热化学	1
6.1 能量的转变和传递	1
6.2 热力学第一定律	6
6.3 状态函数	8
6.4 焓	12
6.5 化学反应的热效应	13
6.5.1 热效应(14)	
6.5.2 热化学方程式(15)	
6.6 盖斯定律	17
6.7 化学反应热效应的计算	19
6.7.1 生成热(19)	
6.7.2 由生成热计算反应热(21)	
6.7.3 燃烧热(23)	
6.7.4 由燃烧热计算反应热(24)	
6.8 反应热和键能	27
本章小结	31
思考题	33
习题	34
第7章 化学反应速度	36
7.1 反应速度的表示法	37
7.2 反应速度理论与活化能	43
7.2.1 有效碰撞和活化能(44)	
7.2.2 过渡状态(46)	
7.3 浓度对化学反应速度的影响	49
7.3.1 简单反应和复杂反应(50)	
7.3.2 质量作用定律(51)	
7.3.3 一级反应(54)	
7.3.4 二级反应(57)	
7.4 反应机理	62
7.5 多相反应	67
7.6 温度对化学反应速度的影响	70
7.7 催化反应	72

7.7.1 催化作用与催化剂(72)	7.7.2 催化作用的基本特征(74)	7.7.3 催化反应的机理(76)
本章小结	80	
思考题	82	
习题	84	
第8章 化学平衡和热力学第二定律	86	
8.1 可逆反应和化学平衡	86	
8.1.1 化学反应的可逆性(86)	8.1.2 化学平衡(87)	
8.2 平衡常数	88	
8.2.1 平衡常数的数学式及其意义(88)	8.2.2 有关化学平衡的计算(96)	
8.3 化学平衡移动原理	100	
8.3.1 浓度的改变对化学平衡的影响(101)	8.3.2 压力的改变对化学平衡的影响(103)	8.3.3 温度的改变对化学平衡的影响(107)
8.3.4 催化剂对化学平衡的影响(108)	8.3.5 吕·查德里原理(108)	
8.4 热力学第二定律	109	
8.4.1 自发过程(110)	8.4.2 化学反应方向和限度的判断——熵(112)	8.4.3 自由能(118)
本章小结	124	
思考题	127	
习题	129	
第9章 电离平衡和溶度积原理	131	
9.1 电离过程	131	
9.1.1 强电解质和弱电解质(131)	9.1.2 离子化合物的电离过程(132)	9.1.3 极性共价化合物的电离过程(134)
9.2 电离度	137	
9.2.1 电离度的概念(137)	9.2.2 强电解质的电离和活度的概念(139)	
9.3 电离平衡和电离常数	142	
9.3.1 一元弱酸、弱碱的电离平衡(142)	9.3.2 多元弱酸的电离平衡(146)	9.3.3 电离度和电离常数的关系及计算(150)
9.4 水的电离和溶液的 pH 值	151	

9.4.1 水的离子积(151)	9.4.2 溶液的酸碱性和 pH 标度(153)	9.4.3 酸碱指示剂(158)	
9.5 同离子效应和缓冲溶液			162
9.5.1 缓冲溶液的概念(162)	9.5.2 同离子效应和缓冲作用原理(164)	9.5.3 缓冲溶液的组成(168)	9.5.4 缓冲溶液 pH 值的计算(169)
		9.5.5 缓冲能力(171)	
9.6 离子反应			172
9.6.1 离子互换反应(172)	9.6.2 离子互换反应发生的条件(172)		
9.7 盐的水解			179
9.7.1 各类盐的水解(179)	9.7.2 水解常数和盐溶液的 pH 值(183)	9.7.3 多元弱酸盐的水解(188)	9.7.4 多元弱碱盐的水解(192)
	9.7.5 影响水解的因素(193)		
9.8 溶度积			195
9.8.1 沉淀-溶解平衡(196)	9.8.2 溶度积(196)	9.8.3 溶度积和溶解度的相互换算(197)	
9.9 沉淀的生成和溶解			200
9.9.1 溶度积规则(200)	9.9.2 同离子效应和盐效应(200)	9.9.3 沉淀的生成(202)	9.9.4 沉淀的溶解(206)
		9.9.5 沉淀的转化(209)	
本章小结			209
思考题			212
习题			213
第 10 章 酸碱理论			216
10.1 酸碱的水-离子论			216
10.1.1 水-离子论的酸碱定义(216)	10.1.2 酸碱中和反应(217)		
10.2 酸碱的溶剂理论			220
10.3 酸碱的质子理论			222
10.3.1 质子理论的酸碱定义(223)	10.3.2 共轭酸碱(224)	10.3.3 酸碱反应(225)	10.3.4 两性物质(228)
		酸和碱的相对强度(229)	
10.4 路易斯酸碱理论			233
10.4.1 路易斯的酸碱定义(233)	10.4.2 酸碱反应(234)		

10.4.3 酸碱的强度(235)	10.4.4 酸碱反应与氧化-还原反应的比较(237)	
10.5 硬软酸碱		238
10.5.1 路易斯酸碱的硬软分类(238)	10.5.2 硬软酸碱原则(241)	
10.5.3 硬软酸碱原则的应用(241)		
本章小结		243
思考题		244
习题		245
第11章 络合物		247
11.1 络合物的基本概念		248
11.1.1 络合物的组成(248)	11.1.2 络合物的命名(254)	
11.2 各类络合物简介		255
11.3 络合物的空间结构		261
11.3.1 中心离子的配位数(261)	11.3.2 络离子的空间结构(264)	
11.3.3 几何异构(266)		
11.4 络合物的化学键理论		270
11.4.1 价键理论(271)	11.4.2 晶体场——配位场理论(277)	
11.5 络离子的离解平衡		288
11.5.1 稳定常数和不稳定常数(288)	11.5.2 络合平衡的移动(294)	
11.6 影响络合物稳定性的因素		306
本章小结		314
思考题		316
习题		317
第12章 氧化-还原反应和电化学		320
12.1 氧化-还原反应		320
12.1.1 氧化-还原反应的概念和本质(320)	12.1.2 氧化-还原反应的类型(321)	
12.2 氧化剂和还原剂		323
12.3 氧化-还原反应方程式的配平		327
12.3.1 氧化数法(328)	12.3.2 离子-电子法(330)	
12.4 原电池		333
12.4.1 原电池的原理(333)	12.4.2 半电池和电对(335)	

12.5 电极电位	337
12.5.1 电极电位的概念(337)	
12.5.2 标准电极电位及其测定(338)	
12.6 影响电极电位的因素	342
12.7 电极电位的应用	346
12.8 电解	355
12.8.1 电解原理(355)	
12.8.2 分解电压和超电压(357)	
12.9 金属的腐蚀和防护	364
12.9.1 金属腐蚀的原理(364)	
12.9.2 金属的防护(369)	
12.10 化学电源	372
12.10.1 干电池(373)	
12.10.2 蓄电池(374)	
12.10.3 银锌电池(377)	
12.10.4 汞电池(378)	
12.10.5 燃料电池(378)	
本章小结	380
思考题	381
习题	383
习题答案	386
附录七 表1 标准生成热、标准生成自由能和标准熵的数据表	390
表2 一些有机化合物的标准燃烧热	395
附录八 电离常数	397
附录九 难溶化合物的溶度积(18℃)	399
附录十 标准电极电位	402

第6章 热力学第一定律 和热化学

内容提要 本章初步介绍热力学第一定律、两个主要的状态函数——内能和焓与有关的基本概念。在这基础上阐明热化学的原理，介绍化学反应的热效应、热化学方程式、盖斯定律和生成热、燃烧热等概念，以及有关的计算。最后讨论键能与化学反应热效应之间的关系。

从本章开始进入对化学反应的讨论。热化学、化学平衡以及怎样判断化学反应能否自发进行和化学反应速度等问题，都是研究化学反应的几个重要方面。

热化学和化学平衡是与化学热力学有关的问题。化学热力学是研究伴随着化学过程和物理过程所发生的能量转变和传递的一门科学，它是化学的一个分支。系统地介绍化学热力学是后继课——物理化学的内容，但是如果现在能够认识一些关于能量的转变和传递的基本规律，则有助于对化学反应更深入地理解。为此，我们初步引用了热力学的观点，并扼要地介绍了一些有关的概念。

6.1 能量的转变和传递

我们知道，物质的变化可以分为化学变化（化学反应）和物理变化。化学主要研究化学反应，可是也必然要涉及相变、

温度改变等物理变化。这两种类型的变化，有着本质上的区别，但是它们却有一个共同点，就是伴随着变化的过程，总是要发生能量的转变和传递。热力学是不考虑化学变化和物理变化本质上的差别的，而是从能量的转变和传递方面对这些变化进行研究。

热力学的研究对象是各式各样的，对这些对象常常采取一个具有高度概括性的名称，即**系统**。系统的定义，在第1章1.1中已经介绍过，就是作为热力学研究对象的人为地和其他部分分开的那一部分物质和空间。系统以外和它相互有联系的物质和空间，叫做**环境**。系统和环境并不是自然的分界，而是根据人们研究问题的需要而人为划分的。

系统和环境之间常常有物质的交换和能量的传递，为了便于讨论，按照物质交换和能量传递的不同情况，将系统分为以下三类：

(1) **敞开系统** 系统和环境之间既有物质的交换，又有能量的传递，这样的系统叫做敞开系统。

(2) **封闭系统** 系统和环境之间只有能量的传递，而没有物质的交换，这样的系统叫做封闭系统。

(3) **孤立系统** 系统和环境之间既没有物质的交换，也没有能量的传递，这样的系统叫做孤立系统或隔离系统。

要使系统和环境之间没有物质的交换是方便的，只要将系统封闭在密闭的容器中就可以了。如果要使系统和环境之间没有能量传递，就必须将系统封闭在“绝热箱”中，因为我们知道，两个相互接触的物体，只要它们的温度不同，其间必然发生热量（能量）的传递。实际上绝对的孤立系统并不存在，也没有绝对的绝热箱，在实验室中或生产上使用的绝热装置或隔热装置，都不是绝对的。热水瓶就是一种绝热装置，而且

是一种常用的绝热装置,但是放在其中的热水还是会变冷的。在热力学中所谓的孤立系统,实质上是为了排除不必要的干扰因素,便于从理论上说明问题,而作出的一种科学的抽象。如果一个系统不是孤立系统,只要把和这个系统进行物质交换和能量传递的那部分环境,也划在系统之内,则这个系统就成为孤立系统了。在热力学中有时会采取这种方法来处理问题,这是以后我们会遇到的。

化学热力学首先研究的就是系统中的能量转变和系统与环境之间的能量传递。现在我们举几个实例,来讨论它们的能量转变和传递。

例1 在敞口烧瓶中的空气,温度从 25°C 升高到 50°C 。

以敞口烧瓶中的空气作为系统,这是一个敞开系统,烧瓶、周围的空气和热源(如果周围空气温度高于 50°C ,周围空气即为热源,否则需要用酒精灯、电炉等加热)作为环境。环境以热的形式将能量传递给系统,使系统温度升高。温度升高说明什么问题呢?在第1章1.8中已经讲过,温度是物质内部分子运动平均动能的量度。温度升高表示物质内部分子的平均动能增大,温度降低表示物质内部分子的平均动能减小。物质内部分子运动的动能是物质的内能的一部分。因此上述系统的温度升高是由于系统吸收了环境传递给它的热量转变为它的内能。

那么,什么叫做内能呢?

内能是贮存在物质内部的能量,它包括分子热运动的动能、分子间相互作用的势能、分子内部的能量(即化学能)、原子核内的能量(即核能或原子能)以及电子激发的能量等。

系统的内能用符号 U 来表示。

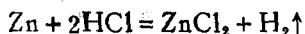
系统内能的绝对值至今还无法测定,我们只能对系统和

环境之间能量传递的过程进行测定，从而求出内能的改变量 ΔU 。在实际应用中，也不需要内能的绝对值。

例 2 在 0°C 时，1 摩尔水凝结成冰。

我们可以把这 1 摩尔水作为系统，而把容器和周围的空气作为环境。如果这 1 摩尔水是放在密闭的容器中，并将容器内部的水、水蒸气和空气作为系统，则它们都不会从容器中逸出，因而是一个封闭系统。水在 0°C 时的蒸气压很小，如果不考虑水在结冰过程中的蒸发，即使把这 1 摩尔水放在开口的容器中，也可以看作是一个封闭系统。在这个系统中所进行的是相变过程。在第 4 章 4.14 中已经讨论过相变过程中有热效应(相变热)发生，当液体凝固时，将释放出热量(凝固热)。为什么会放出热量呢？这是由于物质内部分子间的势能的改变。固体中分子间距离较小，分子间的引力(范德华力)较大，分子受到较大的约束，它的势能较小。相对固体来说，液体中分子间距离较大，引力较小，分子所受的约束也较小，它的势能较大。分子间的势能是内能的一部分，因此可以说，一定量物质在液态时的内能大于它在固态时的内能。所以当液体凝固时，内能减小，多余的这部分内能发生转变，以热的形式释放出来。水的凝固热为 $-6.03 \text{ 千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$ 。上述的 1 摩尔水完全凝结成冰时，系统减少了 6.03 千焦的内能，这部分内能发生转变，以热的形式传递给环境。在这种情况下，环境必须能够接受 6.03 千焦的热量。如果环境的温度等于或高于系统，或是系统是包在绝热套中，使它不能进行热传递，那么，势必升高系统的温度，使水的温度高于 0°C ，也就是高于水的冰点，因此结冰的过程便不能进行。

例 3 将锌粒放在盐酸溶液中，发生如下的反应：



这是一个放热反应,所放出的热量是由反应系统的化学能(也是内能的一部分)转变而来。讨论这个反应过程时,应当注意到反应系统体积的变化。反应物是固体和液体,体积都不大,而生成物氢气是气体,将使反应系统的体积增大几百倍。气体向真空中扩散,并不做功(指理想气体),可是这个反应一般是在开口容器中进行的,也就是在1大气压外压下进行的。反应系统的体积是在反抗1大气压外压下膨胀的,这就要对环境做功了。

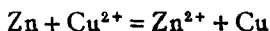
由于体积变化所做的功,叫做膨胀功。以 P 表示外压, ΔV 表示反应系统的体积改变量,则膨胀功 W 为

$$W = P\Delta V \quad (6-1)$$

对于有气体参加的反应,特别是反应前后气体的物质的量改变时,膨胀功是很重要的。只有固体和液体参加的反应,反应前后体积改变很小,膨胀功也很小,往往可以忽略不计。

从以上的讨论可知,锌和盐酸作用,反应系统所减少的内能,一部分以热的形式传递给了环境,而另一部分则对环境做了膨胀功。

例4 将锌片和铜片作为两个电极,插入硫酸铜溶液中,就构成了Cu-Zn伏打电池,如图6-1所示。当电池中进行



反应时,产生电流,并能对外做功。这

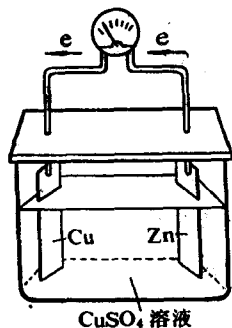


图6-1 Cu-Zn 伏打电池

一反应也是放热反应,反应系统所减少的化学能(内能),一部分转变为传递给环境的热量,另一部分则做了电功。

另外,燃料(如煤、汽油等)在热机(蒸气机、内燃机等)中

燃烧,可以将化学能(内能)转变为机械功。象电功、机械功这样的功,在生产和生活上都有重要用途,所以总称为有用功。有用功和上述的膨胀功是不同的。在一般条件下,化学反应并不一定做有用功,必须通过一定的装置,才能将化学能转变为有用功。如汽油的燃烧并不一定能做机械功,而必须将它放在内燃机中燃烧,才能做机械功。而化学反应通常是在开口容器中进行的,只要反应系统的体积有变化,总是要做膨胀功的。

综上所述可以知道,以上几种类型的变化,都可以看成是系统和环境之间能量的传递,同时系统的内能相应地改变。能量在系统和环境之间是以热和功两种形式进行传递的。因为热和功是能量传递的形式,所以我们不能说系统含有功,也不能说系统含有热。例如一个卷紧了的弹簧,含有可以用来做功的势能,但是弹簧并不因此而含有功。又如一个高温物体,它的内能可以热的形式传递给低温物体,同样高温物体并不因此而含有热。

习惯上热用符号 Q 来表示,功用符号 W 来表示。根据国际单位制,热和功的单位都是焦耳。热力学中的符号及正负值,各书不统一,本书用的是:系统吸热, Q 为正值,系统放热, Q 为负值;系统对环境做功, W 为正值,环境对系统做功, W 为负值。

6.2 热力学第一定律

在第1章1.8中已经介绍过能量守恒定律。自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,在任何过程中能量只能从一种形式转变为另一种形式,或者从一个物体传递

给另一个物体,在它们转变或传递时,在量值上严格相当。也就是说,能量是不生不灭的,既不能创造,也不会消失。上一节所讨论的正是关于能量的转变和传递的问题,因此它们必然遵守能量守恒定律。

热力学第一定律实际上就是能量守恒定律,它是为了热力学的需要,确定系统的内能改变与系统和环境之间所传递的热和功之间的关系而提出的。

现在我们举一个简单的实例来说明。如图 6-2 所示,汽缸中有水,水面上有水蒸气,当保持稳定状态时,活塞停止在一定位置上。这时系统(包括水和水蒸气)具有内能 U_1 。当系统吸收热量 Q 以后,水的温度升高,同时有一部分水蒸发了,于是加大了蒸气压,推动了活塞,对环境(活塞连同活塞上面的空气都作为环境)做了功 W ,这时系统具有内能 U_2 。也就是系统的内能从 U_1 转变为 U_2 。在这一过程中,系统吸收的热量 Q ,一部分转变为内能,一部分对环境做了功 W 。根据能量守恒定律,它们之间必须有如下的关系:

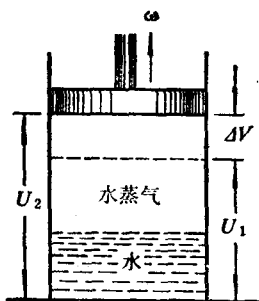


图 6-2 系统与环境之间的热和功的传递

$$U_2 = U_1 + (Q - W)$$

上式表明系统最终的内能 U_2 等于该系统最初的内能 U_1 与吸收的热量 Q 减去所做的功 W 之差的和。 $(Q - W)$ 可以是正的,也可以是负的,取决于 Q 和 W 的相对大小。

上式也可以写成:

$$U_2 - U_1 = Q - W$$

式中 $(U_2 - U_1)$ 为系统的最终的内能与最初的内能之差,就是

系统的内能改变量,现在用 ΔU 来表示,即

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

于是

$$\Delta U = Q - W \quad (6-2)$$

这就是热力学第一定律的数学表达式。它表示一定系统的内能改变量等于环境传递给这个系统的热量减去这个系统对环境所做的功。式(6-2)是从一个简单的系统和一个简单的过程引导出来的,实际上这一公式是具有普遍意义的,对于任何热力学系统和热力学过程都是适用的。

热力学第一定律有许多经典的表述方式,如:

“在任何孤立系统中所贮存的内能不变”;

“内能是单值的状态函数”^{*};

“第一类永动机是不可能的”——所谓第一类永动机,是指一种不消耗任何能量就能永远做功的机械,这是一种幻想的机构,是违反热力学第一定律的。

以上的这些提法,在实用上并没有太多意义,这里就不详细加以讨论了。

6.3 状态函数

任何系统都具有一系列的性质,如质量、体积、密度、温度、压力、组成,等等。系统总是要用这些性质来描述的,这些性质的综合表现,就叫做系统的状态。当这些性质都有了确定的数值的时候,也就可以说系统是处于一定的状态。当系统的某种性质或某些性质(不一定是全部)发生了变化,系统的状态也就发生了变化。系统的状态是由这些性质来决定的,用数学语言来说,这些性质是决定状态的变量,并且这些变量

^{*} 见本章6.3。