

科学版学习指导系列

无机与分析化学

学习指导

谢少艾 陈虹锦 梁竹梅 编著



科学出版社

www.sciencep.com

科学版学习指导系列

无机与分析化学 学习指导

谢少艾 陈虹锦 梁竹梅 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是“21 世纪高等院校教材”《无机与分析化学》(陈虹锦,科学出版社,2002)的配套用书。全书与理论教材的章节目录同步。每一章包括学习要求,重点、难点内容解析,思考题解析和习题解答四部分内容,目的是让学生对理论教材进行深入研究、充分理解基本概念,通过解题对基本概念进行思考和再理解。书后精选部分期末考试试题和硕士研究生入学考试试题,帮助学生在学的过程中加深对基本概念的理解,提高分析问题和应用知识的能力。

本书可供化学专业及化学近源专业无机与分析化学课程课时相对较少的学生使用,也适于作该课程的自学参考用书和研究生入学考试复习辅导资料。

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学学习指导/谢少艾,陈虹锦,梁竹梅编著. —北京:科学出版社,2006

(科学版学习指导系列)

ISBN 7-03-017262-0

I. 无… II. ①谢…②陈…③梁… III. ①无机化学-高等学校-教学参考资料②分析化学-高等学校-教学参考资料 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 050635 号

责任编辑:赵晓霞 王志欣 吴伶俐 王国华 / 责任校对:刘小梅

责任印制:张克忠 / 封面设计:槐寿明

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铁成印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006 年 8 月第一次印刷 印张:16 1/2

印数:1—4 000 字数:324 000

定价:20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈铁成〉)

前 言

“无机与分析化学”是化学以及化学近源专业的重要基础课程之一,内容涵盖面宽。由于课时少、内容多等原因,在本课程教与学的过程中出现了一些难点。经过多年教学探索与实践,我们体会到要使本课程获得较好的教学效果,必须对几个环节给予足够的重视:第一,本课程是化学以及化学近源专业的学生进校后的第一门专业基础课程,对学生学习后续的其他基础化学课程的学习兴趣的培养有很重要的作用;第二,由于基础化学教学内容的改革,许多难度较大、概念较强的原物理化学的内容在该课程的教学中都有体现,对大一学生,在学习要求、学习方法上是一个难度较大的挑战;第三,由于以往学习方法的导向,学生进校后,还是喜欢挑战难题从而忽视了对基本概念的理解和应用。鉴于此,我们认为应该加强课堂以外的指导。

2002年,我们编写的《无机与分析化学》由科学出版社出版。几年来,该教材多次印刷,得到了广大高校教师、学生和读者的支持。最近,在科学出版社的大力支持下,在总结多年教学经验、吸取大量反馈信息的基础上,我们编写了这本与《无机与分析化学》教材配套的《无机与分析化学学习指导》,目的是希望学生在课程学习的同时,通过“学习要求”、“重点、难点内容解析”、“思考题解析”和“习题解答”,加深对课程中基本概念的理解和掌握,在学习过程中逐渐学会理论的应用,提高分析问题、解决问题的能力。

教学实践中,同行教师就教学中的问题向我们提出了许多宝贵的意见,在此向他们表示真诚的感谢;同时,本书的编写也得到了教研室的数位教师的大力支持,如张卫、马荔、舒谋海副教授等以及研究生助教,在此一并表示感谢。

我们在教学上仍然处在不断的探索和积累之中,并且对教材以及教学相关问题的理解上可能存在偏颇,因此书中的错误和不足之处在所难免,诚恳希望读者批评指正。

作 者

2006年4月于上海交通大学

目 录

前言

第一章 绪论.....	(1)
第二章 化学热力学初步.....	(7)
第三章 化学平衡	(23)
第四章 化学反应速率	(41)
第五章 原子结构	(53)
第六章 化学键与分子结构	(70)
第七章 定量分析概论	(89)
第八章 酸碱平衡与酸碱滴定法.....	(109)
第九章 沉淀平衡与沉淀滴定法.....	(136)
第十章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法.....	(149)
第十一章 配位平衡与配位滴定法.....	(173)
第十二章 仪器分析简述.....	(199)
第十三章 定量分析中的分离方法.....	(213)
模拟自测试卷(I).....	(219)
模拟自测试卷(II).....	(223)
模拟自测试卷(III).....	(227)
模拟自测试卷(IV).....	(233)
模拟自测试卷(V).....	(239)
模拟自测试卷参考答案.....	(245)

第一章 绪 论

一、学习要求

- 1) 了解化学的发展史、化学史上重要人物和相应的理论。
- 2) 掌握化学的分支、各自的特点以及目前的发展方向。
- 3) 了解化学研究的方法。
- 4) 了解本课程的内容、特点及要求。

二、重点、难点内容解析

化学是研究分子层次的物质结构和能量变化的科学。化学是分子科学,是物质科学的基础学科之一。化学是一门中心的、实用的、创造性的科学。

(一) 化学简史

1. 古代化学

(1) 实用和自然哲学时期(~公元前)

人们在使用火的过程中发现,泥土在火的作用下变得坚硬牢固,便逐渐发现了陶器,而后又逐渐发展并制造出瓷器;后来又发现某些石头在猛烈的炭火作用下会形成闪亮坚硬的金属,于是便有意地利用烈火、木炭来加工冶炼金属。新石器时代晚期,人类第一次使用金属铜。在中国的商代(公元前 2500~前 2000 年),著名的青铜器用孔雀石 $[\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3]$ 和木炭来冶炼,是一种合金。陶器的发明使人类有了煮制食物的炊具、储存液体的器皿,金属工具的使用大大推动了农业的发展,这些又为酿造工艺的产生和发展创造了条件。

在此期间只是积累了零星的化学知识,还没有构成一门科学,但人们提出了自己的思考,如中国“易经”中的“八卦”、“五行”。希腊比中国晚 300 年才有了相关的朴素的思想,直到公元前 5 世纪,安培多克尔(Empedocles)才提出宇宙是由“水、火、气、土”四种原质构成的。

(2) 炼金术、炼丹时期[公元前后~公元 1500 年(明)]

在这个时期,中国、希腊、印度、阿拉伯等国都兴起、盛行过炼金术和炼丹术。一方面是试图制取使人长生不老的“仙药”;另一方面试图借助“仙药”把一些廉价的金属转化为贵重的金属,如白银等。封建社会,帝王将相都梦想长生不老,这促

使许多道家用化学方法炼“丹”(即 HgS 和 Pb_3O_4)。在这方面,中国是有很大贡献的。公元 2 世纪(东汉)魏伯阳著有《周易·参同契》一书,该书是世界上最古老的炼丹专著,其中记载了 Pb_3O_4 可被碳还原的反应(还原的 Pb , 他们认为是白银)。公元 4 世纪(东晋)葛洪著有《抱朴子·内篇》20 卷,该书是一部炼丹巨著,其中记载了“丹砂 HgS 加热可得汞,汞与硫化合可得丹砂”(可逆反应)以及金属之间的置换反应(铁和铜盐),这说明他们对反应的可逆性已有一定的了解。

四大发明之一的火药也是炼丹家在偶然的情况下发现的。阿拉伯的炼丹术比中国晚 500 年左右,它们具有相同的哲学思想。

那些虔诚地从事炼丹活动的人们,通过当时能进行的各种化学实验,试图借烧铅炼汞,变化五金八石,制取那种神仙大药;他们终生置身于被毒气、烟尘笼罩着的实验室中。应该说他们是第一批专心致志窥探化学奥秘的人,虽然以失败而告终;但他们为后世化学的发展积累了相当丰富的经验,也制备了某些金属单质和非金属等。在这些活动中,我国炼丹家掌握和建立了蒸馏、升华、热分解、置换等实验技术和仪器装置,为古代化学贡献了实验化学。

在古希腊,那些哲学家不从事化学实验,而仅仅从事脑力劳动。他们专心研究物质的本性。其中对后人影响最大的是古希腊的亚里士多德(Aristotle)和柏拉图(Plato)。亚里士多德在安培多克尔的基础上提出:全部自然界是由四种元素——火、土、水、气组成。例如,一段木材燃烧以后能够产生烟(气)和火,余下灰烬(土),也许瞬间还有少量树汁(水)出现。通过突出元素的基本属性,四种元素的观点得到了发展。将原质(四个)和属性——冷、热、干、湿相邻两两组合,对立面无法成对共存,每一种元素可以具有两个相关的属性。一种元素由于改变其属性,就会转变为另一元素(这是西方炼丹的理论基础)。这种变化可能在自然界中发生,也可以人为地促进。例如,气和水都含有“湿”,只要以冷去克服热,元素气就可以变成水。这一概念以及与之相联系的推理延续了 1000 年以上(直到产生燃素说),为以后的炼金家的深入研究奠定了理论基础,影响了整个中世纪的思想。

(3) 医化学时期(公元 1500~1700 年)

16 世纪初期,西方开始了由封建社会向资本主义社会的转化,发展生产和贸易的倾向急剧增长,从而在生活和生产上对化学提出了非常迫切的要求。

炼金家、炼丹家作了千年以上的努力,最终只是徒劳甚至丧失生命,因而逐渐放弃了这些试验。炼金、炼丹在西方首先宣告结束,而在中国则是在宋代以后才逐渐消失。

这样,炼金术首先向有实用意义的医药化学方面发展,即逐渐向复杂物质的合成方面发展。

西方的代表人物有巴拉塞尔斯(Paracelsus)和阿格利柯拉(Agricola)。前者用化学方法合成了许多药剂(主要是无机物),成功地治疗了一系列疾病。阿格利

柯拉则总结了那时的采矿和冶金技术,如用硫黄分离金、铜,用硝酸分离金、银等,著成一本巨著《论金属》。

我国明代医学家李时珍(1518—1593 年)著有一本药理学巨著《本草纲目》。该书是我国古代本草学的一次历史性总结,记载药物达 1800 多种,其中,无机药物有 266 种之多,并记载有人造无机药物如 Hg_2Cl_2 的制法等。明代的宋应星也像阿格利柯拉一样,总结了我国的工业技术,著有《天工开物》一书,该书是世界上少有的化学工艺百科全书。

(4) 燃素学说时期(1700~1774 年)

18 世纪初期及中后期(资本主义开始时期),与化学最密切的除了药物外,就是冶金,所以人们的注意力主要集中在燃烧反应方面。这时出现了一个化学学说,即化学史上有名的“燃素学说”。1703 年,德国哈雷(Halle)大学的教授斯塔尔(Stahl)提出了一个解释燃烧现象甚至整个化学的完整的、系统的学说。

一切能燃烧的物质里都含有一种特殊的叫做燃素的物质。物质燃烧时,本身所含的燃素便“逃逸”出去。因此,燃烧的本质便是失去燃素,不含燃素的物质(如矿石)遇到含燃素的物质(如木炭)便可以燃烧(如金属)。

按照他的学说,一切化学变化,乃至物质的化学性质、颜色、气味的改变都可以归结为物质释放燃素或吸收燃素的过程。

这个学说的基本矛盾是:人们从来没有在实验室中将燃素分离出来而加以研究过。此外,所有燃烧过的金属总是比燃烧前重些,失去燃素反而使质量增加。燃素说企图用燃素具有“负质量”来说明这一事实,这显然不能使人信服。最后燃素学说不得不宣告失败而被新的拉瓦锡(Lavoisier)的氧化理论所替代。实验证实燃烧并不是放出燃素,恰恰相反,是燃烧物质和空气中的氧所起的化合反应,由此萌发出近代化学的萌芽。

尽管燃素学说是全面的和错误的,但是它却引发人们去思考、去争论、去实践,为科学的燃烧理论创造了条件。燃素学说的主要贡献是彻底颠覆了亚里士多德的“原性”学说。

2. 近代化学的萌芽

从 1661 年波义耳(Boyle)发表《怀疑派的化学家》起,一直到 1869 年门捷列夫(Менделеев)建立元素周期律为止约 200 年的时间,可以作为近代化学由萌芽发展到比较成熟的过程。

近代化学时期的到来首先要归功于天平的使用,它使化学的研究进入定量阶段,这样才出现了一系列的基本定律和原子、分子学说,例如,1748 年罗蒙诺索夫(Mendelyev)的质量不灭定律;1774 年拉瓦锡的氧化理论;18 世纪末叶,普劳斯特(Proust)的定比定律;1803 年开始由道尔顿(Dalton)建立的倍比定律、当量定

律、原子学说、相对原子质量概念;1808年盖·吕萨克(Gay Lussac)的气体简比定律;1811年阿伏伽德罗(Avogadro)定律和分子概念。这些基本定律和原子分子学说的产生,使化学成为一门科学。

之后,英国人弗兰克兰(Flankland)等提出了原子价概念,奠定了各元素化合时在数量上应遵循的规律。

19世纪,由于新技术(电解、分光镜)的发明使用,到1869年共发现了63种元素。1869年门捷列夫把当时已知的60多种元素按相对原子质量和化学性质之间的递变规律排列起来,组成了一个元素周期系并找出了它们的规律——元素周期律,使化学科学提高到了辩证唯物主义的高度,充分体现了从量变到质变的客观规律。

3. 化学的现状

由于物理学在19世纪末到20世纪初取得了一系列的新发现(如电子、原子核、放射性等)以及量子力学的出现,物质结构理论向前发展了一大步,使化学在加深微观认识的基础上弄清了许多化合物的性能与结构的关系,给无机物和有机物的合成提供了指导作用,特别是合成出的有机物种类和数量急剧上升。20世纪以来,随着实验技术的更新,化学知识越来越丰富,反应的能量问题、方向问题、机理问题都得到了广泛而深入的研究,从而进一步促进了化学理论的发展。

无机化学早期研究的特点可以说是耕耘周期表,致力于研究无机物的提取、制备、化学性质、反应的宏观规律及应用。19世纪末至20世纪40年代,无机化学发展缓慢。第二次世界大战以后,由于原子能、计算机和通信技术的研究和广泛应用,出现了很多新概念、新理论、新反应、新方法和新型结构的化学物质(如 C_{60})。到1996年已经发现和人工合成出112种元素。1995年在世界范围内,化学家合成了100万种以上的新化合物。

当前无机化学的发展有两个明显的趋势:一是广度上拓宽,与化学学科内、外之间的交叉渗透,产生了如生物化学、环境化学、农业化学、医药化学、材料化学、地球化学、放射化学、激光化学、计算化学、星际化学、元素有机化学、物理有机化学、固体无机化学、环境无机化学、半导体光电化学等重要的边缘学科;二是在深度上推进,广泛应用物理学和物理化学实验手段和理论方法,深入到原子、分子层次上去探索宏观性质与微观结构、宏观反应与微观历程之间的关系。

由于现代物质文明的三大支柱——材料、能源、信息,人类面临的全球问题——粮食、环境(绿色化学)、资源问题都与化学密切相关,可以预料21世纪无机化学的发展前景是美好的。因此,化学作为当今自然科学的中心之一应该是当之无愧的。

(二) 化学学科的分支

化学的研究范围极其广泛,按其研究对象和研究目的的不同,在 19 和 20 世纪交替之际,化学已逐渐形成分析化学、无机化学、有机化学和物理化学等分支学科。

1. 无机化学

无机化学的形成常以 1870 年前后门捷列夫和迈耶(J. L. Meyer)发现周期律和公布周期表为标志。它是以元素周期和物质结构理论为基础来研究一切元素及其化合物(除了 C、H 化合物及其衍生物)的组成、结构、性质和化学反应的学科。

2. 分析化学

分析化学分支形成最早,是研究物质化学组分的鉴定、测定方法和步骤及其有关原理的学科。贝采里乌斯(J. J. Berzelius)分析天平的使用和定量分析的建立是分析化学的标志。含量的测定、成分的分析、结构的表征是分析化学的三大领域。分析天平的使用—定量概念的建立—高新仪器的发明和使用为分析化学的发展发挥了重要的作用。

3. 有机化学

有机化学是研究碳的化合物(碳氢化合物及其衍生物)的学科。但其中有一类(塑料、纤维等)具有很大相对分子质量的有机物,即高分子化合物,属于化学的另一分支学科。

- 1) 19 世纪初,李比希(Liebig)分析了大量的有机化合物。
- 2) 1824 年,德国化学家维勒(Wöhler)成功合成了尿素。
- 3) 1834 年,法国的杜马(Dumas)系统地定量研究了卤化反应,提出了“取代学说”。
- 4) 1842 年,法国化学家日拉尔(Gerhardt)提出了有机化合物同系物的概念。
- 5) 弗兰克兰提出原子价学说。
- 6) 凯库勒(Kekulé)提出原子链学说,1865 年,提出苯的环状结构学说。
- 7) 有机立体化学兴起,有机结构理论发展。
- 8) 19 世纪后半期,有机化学飞速发展。

4. 物理化学

物理化学以物理的测量方法和数学处理方法为手段来研究物质及其反应,以寻求化学性质与物理性质之间联系的普遍规律。

在研究各类物质的性质和变化规律的过程中,化学逐渐发展成为若干分支学

科,但在探索和处理具体课题时,这些分支学科又相互联系、相互渗透。

物理化学的创立和建设有以下几个方面:①气体理论和溶液理论的建立;②热化学与化学热力学的发展;③电化学的建立和发展;④化学动力学的发展;⑤结构化学的产生和发展。

(三) 研究化学的方法和特点

化学学科是一门实验科学。无论从事何种化学研究,都应高度重视化学实验,否则将无法正确认知化学世界。

1) 化学是一门实践性很强的科学——注重实践性环节、注重理论课程与实验课程的关系、注重将化学原理运用到实践性环节中去。

2) 化学不同于数学和物理,有影响因素多、琐碎、散乱的特点,要学会归纳、总结、升华。

3) 理论与实践结合,掌握基本概念和方法及其原理,再进一步创新。

(四) “无机与分析化学”课程的内容、特点

主要内容:基本原理,元素化学。

基本原理的内容模块:①化学热力学、动力学、化学平衡基础;②物质结构(原子结构、分子结构、晶体结构);③定量分析概论(含有效数字和误差分析);④四大化学平衡及相应的四大滴定分析体系。

第二章 化学热力学初步

一、学习要求

- 1) 了解热力学能(内能)、焓、熵和吉布斯(Gibbs)自由能等状态函数的概念。
- 2) 理解热力学第一定律、热力学第二定律和热力学第三定律的基本内容。
- 3) 掌握化学反应的标准摩尔焓变的各种计算方法(标准生成热法、燃烧热法)。
- 4) 掌握化学反应的标准摩尔熵变和标准摩尔吉布斯自由能变的计算方法。
- 5) 会用 ΔG 来判断化学反应的方向,并了解温度对 ΔG 的影响。

二、重点、难点内容解析

化学热力学以热力学第一定律、热力学第二定律为基础来处理化学反应中的能量关系。本章介绍了四种热力学函数,即 U 、 H 、 S 、 G ,它们都是状态函数,所以,它们的改变量 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 都由始态和终态决定,而与变化的途径无关,它们都可以用热化学定律进行间接计算。这四种状态函数都具有容量性质和加和性,应用公式计算时注意它们对应的化学计量系数和涉及的物质的量。书写热化学方程式时要注明温度、压力以及反应物和生成物的物态,并注意反应所涉及的放热、吸热和对应焓变正、负号的关系。本章主要指导学生理解四个热力学函数并掌握化学热效应的计算和判断化学反应的方向。

(一) 热力学基础概念

1. 体系和环境

热力学中把所研究的对象称为体系,体系以外并与体系有密切关系的那部分称为环境。体系中发生的一切变化称为热力学过程。体系和环境的划分可根据研究问题的方便与否而定,选择适当的体系可使复杂问题的研究简单化。

2. 状态和状态函数

体系的状态是指体系所处的状况,通常在热力学中用一些体系的宏观性质来描述体系的状态,如用温度、体积、压力和物质的量等来描述。我们把这些描述体系的宏观性质的物理量称为体系的状态函数。当体系的状态一定时,体系的各种

态函数有确定的值;反之,当体系的状态函数都有确定的数值时,体系的状态也就确定了。

3. 过程和途径

体系状态发生任何变化的经过称为过程,即体系从一个平衡态变化到另一个平衡态,这种变化称为过程。热力学中根据某些状态函数值的不同定义了一些特定的过程,如恒温过程、恒压过程、恒容过程、绝热过程等。

体系为了实现某一过程而采取某一具体步骤称为途径。也就是说,在实现同一个过程中,可以采取不同的途径。在一个具体的途径中,又可以包含多个特定的热力学过程。

4. 热和功

体系的状态发生变化时,因体系与环境之间存在着因温差而引起的能量交换形式称为热。除热以外的其他与环境进行能量交换的形式均称为功。热以符号 Q 表示,体系吸热, Q 定义为正值;反之,放热时, Q 定义为负值。功以符号 W 表示,体系对外做功, W 定义为正值;体系接受环境做功, W 定义为负值。在这里需要重申的是:热和功不是状态函数。经过不同途径完成同一过程时,热和功的数值可能不同。

(二) 热力学第一定律

对于孤立体系 $\Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}} = 0$

对于封闭体系 $\Delta U = Q - W$

应用热力学第一定律进行计算时,要注意 Q 和 W 的符号。

(三) 热化学

当生成物与反应物的温度相同时(恒温过程),化学反应在恒压或恒容、且不做非体积功的条件下,吸收或放出的热量称为反应的热效应(Q),分为恒压反应热(热效应) Q_p 和恒容反应热(热效应) Q_v 。

1. 恒压反应热和恒容反应热的关系

对于反应物和生成物都是固体或液体物质的反应,反应前后体积的变化很小, $p\Delta V$ 与 ΔU 和 ΔH 相比可以忽略不计,则有

$$\Delta H \approx \Delta U, \quad Q_p = Q_v$$

对于有气体参加或有气体生成的反应, $p\Delta V$ 不能忽略,此时

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

2. 反应的标准摩尔焓变

大多数化学反应都是在恒压下进行的。因此,利用焓变计算化学反应的热效应应有特别重要的意义。所以有这样的规定:在化学反应中,在反应进度为 1mol 的标准状态下,反应的焓变称为反应的标准摩尔焓变,用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 表示,其中“r”表示反应(reaction),“m”表示反应进度 $\xi=1\text{mol}$,“ $\ominus$ ”表示标准状态。若不满足标准状态,则焓变表示为 $\Delta_r H_m$,称为反应的摩尔焓变。

$\Delta_r H_m^\ominus$ 或 $\Delta_r H_m$ 的单位是 kJ/mol (或 J/mol)。 ΔH 表示一个过程的焓变,单位是 kJ 或 J 。

$$\Delta H = \xi \cdot \Delta_r H_m$$

或

$$\Delta H^\ominus = \xi \cdot \Delta_r H_m^\ominus$$

$\Delta_r H_m$ 或 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的数值与计量方程有关,而某一具体过程的焓变 ΔH 或 $\Delta H^\ominus$ 的数值与计量方程无关。

3. 标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$

在标准状态下,由最稳定单质生成 1mol 物质 B 时的标准摩尔焓变,称为物质 B 的标准摩尔生成焓,用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示,单位为 kJ/mol ,下标“f”表示生成(formation)。最稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$,非稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus \neq 0$,生成物 B 的计量数为 +1。

4. 标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$

在标准状态下,1mol 物质完全燃烧时的焓变称为该物质的标准摩尔燃烧焓,用 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示,单位为 kJ/mol ,下标“c”表示燃烧(combustion)。

5. 化学反应焓变的几种计算方法

(1) 利用赫斯定律计算

赫斯(Hess)定律:一个化学反应,在恒温或恒压条件下,无论化学反应是一步完成还是分几步完成,化学反应的热效应是相同的。或者说,一步完成的反应的热效应等于分步完成的各步反应热效应之和。反应热仅取决于反应的始态和终态,而与反应的途径无关。

利用赫斯定律,热化学方程式可以像代数方程式一样计算,由已知的反应热计算未知反应的反应热。

(2) 用标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_j \Delta_f H_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物})$$

(3) 用标准燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus$ 计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_c H_m^\ominus(\text{反应物}) - \sum \nu_j \Delta_c H_m^\ominus(\text{生成物})$$

(4) 用键能 ϵ 估算

在标准状态和规定温度 T 下, 断开气态物质的 1mol 化学键并使之成为气态原子时的焓变称该化学键的键能(用 ϵ 表示)。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \epsilon(\text{反应物}) - \sum \nu_j \epsilon(\text{生成物})$$

(5) 用吉布斯函数定义来计算

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

所以

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

需要注意的是, 在运用该公式时注意单位的换算。

(四) 熵增原理和化学反应进行的方向

1. 熵

从微观上讲, 熵是体系混乱度的量度, 它是一种具有加和性的状态函数, 符号为 S 。

摩尔熵: 单位物质的量的物质在一定温度 T 下的熵值, 称为该物质的规定摩尔熵, 简称为摩尔熵, 用 S_m 表示。

标准摩尔熵: 各种物质在标准状态下的摩尔绝对熵值称为标准摩尔熵, 简称为标准熵, 用符号 $S_m^\ominus$ 表示, 单位为 $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

化学反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可由下式求得

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_j S_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{反应物})$$

标准熵值 $S_m^\ominus$ 与标准生成热 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的区别: $\Delta_f H_m^\ominus$ 是以最稳定的单质的热焓值为零的相对数值, 因为焓 H 的绝对值不能得到, 而标准熵 $S_m^\ominus$ 不是相对数值, 它的值可以求得。

2. 吉布斯自由能

吉布斯自由能 G 是状态函数, 其定义式为

$$G = H - TS$$

3. 标准摩尔生成吉布斯自由能

在温度 T 时, 由标准状态的各种元素的最稳定单质生成 1mol 物质 B 时的标准摩尔吉布斯自由能变, 称为该物质的标准摩尔生成吉布斯自由能, 用 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示。

4. 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算

(1) 用标准摩尔生成吉布斯自由能计算

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_j \Delta_f G_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus (\text{反应物})$$

(2) 利用吉布斯自由能的定义式计算

$T=298\text{K}$ 时

$$\Delta_r G_m^\ominus (298\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus (298\text{K}) - 298 \cdot \Delta_r S_m^\ominus (298\text{K})$$

当温度是任一 T 时

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus (T) &= \Delta_r H_m^\ominus (T) - T \Delta_r S_m^\ominus (T) \\ &\approx \Delta_r H_m^\ominus (298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus (298\text{K}) \end{aligned}$$

焓变和熵变受温度的影响比较小,在一般的温度范围内可以看作是常数,故可用 298K 时的焓变和熵变代替任一温度时的焓变和熵变。但是,标准自由能变却是温度的函数。

5. 反应自发进行的判据

等温等压不做非体积功的条件下:① $\Delta G < 0$,正反应自发进行;② $\Delta G = 0$,反应达到平衡状态;③ $\Delta G > 0$,正反应为非自发过程,其逆过程自发进行(见表 2-1)。

表 2-1 恒压下温度对自发性的影响

序号	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$		反应情况
			低温	高温	
1	-	+	-	-	任何温度下正向均为自发反应
2	+	-	+	+	任何温度下正向均为非自发反应
3	-	-	-	+	低温时正向为自发反应,高温时正向为非自发反应
4	+	+	+	-	低温时正向为非自发反应,高温时正向为自发反应

如果是标准状态,可用标准自由能变 $\Delta_r G^\ominus$ 来判断反应进行的方向。

三、思考题解析

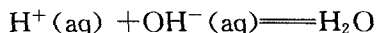
1. 试说明下列各术语的含义。

(1) 状态函数 (2) 自发反应 (3) 标准态

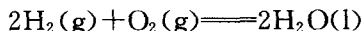
答 (1) 状态函数 由一系列表征体系性质的物理量所确定下来的体系的存在形式称为体系的状态,用以确定体系状态的物理量称为体系的状态函数。体系的状态是由一系列状态函数确定的,状态一定则体系的各状态函数有定值;体

系的一个状态函数或几个状态函数发生了变化,则体系的状态发生了改变。例如,一定量理想气体的压力、体积、温度、焓、熵、自由能等。

(2) 自发反应 在化学热力学中,把不需要外力帮助(如加热、加压等)而能自动进行的反应称为自发反应。例如



有些反应是自发反应,但反应速率很慢,如



注意反应的自发性和反应的速率是不同的概念。

(3) 标准态 标准态即物质的标准状态,化学热力学中规定,固体或液体纯相,其标准状态是 $x_i = 1$, 即摩尔分数为 1; 溶液中的物质 A, 其标准状态是 $m_A = 1\text{ mol/kg}$, 常近似为 c_A 或 $[A] = 1\text{ mol/dm}^3$; 气相物质, 其标准状态为气体分压等于 $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$, 即 $p_i = 1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ (在计算中常近似为 100 kPa)。

2. 指出下列公式成立的条件。

$$(1) \Delta H = Q \quad (2) \Delta U = \Delta H \quad (3) \Delta U = Q$$

答 (1) $\Delta H = Q$ 在恒压过程中完成的化学反应称为恒压反应, 其热效应为恒压反应热, $\Delta H = Q$ 成立的条件是化学反应过程中体系的压力不变。

(2) $\Delta U = \Delta H$ 当反应物和生成物中气体物质的量相等时, 或反应物和生成物都是固体或液体时, $\Delta U = \Delta H$ 。

(3) $\Delta U = Q$ 在恒容过程中完成的化学反应称为恒容反应, 其热效应为恒容反应热, $\Delta U = Q$ 成立的条件是化学反应过程中体系的体积不变。

3. 何谓赫斯定律? 如何利用物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算反应的热效应? 试举例说明。

答 赫斯定律指出, 一个化学反应若能分解成几步完成, 则总反应的焓变 ΔH 等于各分步反应的焓变 $\Delta_i H_i$ 之和。

化学反应的热效应等于各生成物的标准生成热($\Delta_f H_m^\ominus$)之和减去各反应物的标准生成热($\Delta_f H_m^\ominus$)之和, 用公式表示为

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_j \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物})$$

例如, 反应

$$\begin{array}{ccccccc} 2\text{H}_2(\text{g}) & + & \text{O}_2(\text{g}) & \rightleftharpoons & 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \\ \Delta_f H_m^\ominus & & 0 & & 0 & & -285.83\text{ kJ/mol} \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \sum \nu_j \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) \\ &= 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - [2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})] \\ &= 2 \times (-285.83) - 0 \\ &= -571.66\text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$