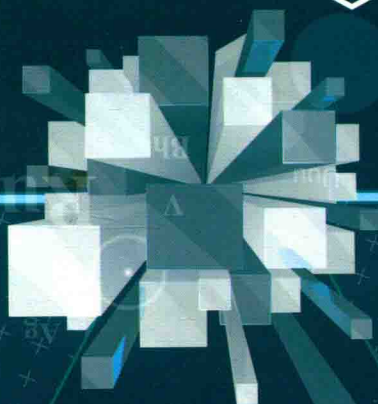


化学工业出版社



李东平 李永绣 副主编

陈玉凤 主编

普通版

无机化学

Inorganic Chemistry

高·等·学·校·教·材

高·等·学·校·教·材

Inorganic Chemistry

无机化学



陈玉凤 主编

李东平 李永绣 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本教材适用于非化学专业的院系使用,是结合非化学专业的特点以及目前无机化学课程实际的学时数来编写的,在专业版无机化学教材的基础上,精简了教材内容,并添加了与无机化学相关的前沿研究材料,如纳米材料、有机-无机杂合材料等。全书分为化学反应基本原理、化学平衡、物质结构基础、固体结构与超分子化学元素化学五个方面,既强调无机化学知识体系的基础理论、基本规律,也注重现代无机化学的新发展、特点及新的研究方法,并将一些学科发展的前沿知识贯穿在整个教材的各个章节,以激发和培养学生科学的思维方法、创新意识和创新能力。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学(普通版)/陈玉凤主编. —北京:化学工业出版社, 2016.9

ISBN 978-7-122-27273-7

I. ①无… II. ①陈… III. ①无机化学 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 176008 号

责任编辑:李晓红 傅聪智
责任校对:王素芹

加工编辑:李 玥
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张14 $\frac{3}{4}$ 字数295千字 2016年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00元

版权所有 违者必究

前 言

无机化学是研究无机物质的组成、结构、性质和变化的科学。《无机化学》课程是化学化工、环境科学、冶金工程、材料工程和生物食品等专业大学生进入大学后学习的第一门基础课程。其教学目的是需要学生在掌握化学基本原理的基础上围绕无机单质和化合物的微观组成和结构与其宏观化学物理性质的关系建立系统的思辨和认知方法,为后续各学科的学习和研究打下坚实的基础。事实上,大学时期学习的大学化学、普通化学、化学原理、化学概论等课程均是以无机化学为主体内容(一般在90%左右),适当补充一点分析方法、有机化学初步知识而形成的。

目前,化学系学生的《无机化学》教学时间为一学期,使用的《无机化学》教材主要有武汉大学和吉林大学编的《无机化学》(上、下册),该教材内容比较详细,适合化学专业的《无机化学》教学课程。而非化学专业的《无机化学》教学因课时少,且不同的学科其教学大纲的要求也存在差异,如食品、生物学科等理科类的无机化学教学大纲要求与材料、化工等工科类的无机化学教学大纲要求是不同的,所以需要一套适合理工类非化学专业的无机化学教材。目前这样的教材还较少,常用的教材主要有大连理工大学编写的《无机化学》教材和浙江大学的《普通化学》。前书内容充实,选材也好,适合于学时数充分(64学时及以上)的班级使用。后一本书更贴近材料类专业的化学课程学习,因为所选内容和章节编排纳入了较多材料化学方面的内容。

这些年的教学改革对非化学专业《无机化学》课程的学时压缩得比较厉害,一般是32学时或48学时。而现有的无机化学教材一般内容比较繁多,按照教学计划,书中很多内容无法讲授完;通过对现有无机化学教材的研读和比较发现,各类无机化学教材中均存在与高中阶段的化学或与后续分析化学和物理化学课程相重复的内容。而这些内容往往还是在前面出现,并在教学计划中给予了充分的体现,占用了学时数,学生也缺乏新鲜感进而缺乏学习动力。

为了克服以上不足,本教研室经过充分的讨论并根据多年的教学体会和教学需要,组织编写了这本教材以供非化学专业的无机化学基础课使用。《无机化学》(普通版)教材将根据“合理控制教学总量,整体优化教学内容”的基本要求,贯彻“少而精”的基本原则来进行编写。既强调无机化学知识体系的基础理论、基本规律,也注重现代无机化学的发展特点及新的研究方法,以培养学生的科学思

维方法和创新意识。

根据无机化学学科的特点，本书内容主要由三个知识点体系组成：第一个知识点体系是关于化学反应的基本原理，其中主要涉及化学反应的热力学和动力学基础知识，以及化学反应平衡，这部分内容是无机化学这门课程的基础知识；第二个知识点是关于物质结构，包括原子结构、分子结构和固体结构，这部分知识点是无机化学学科的核心内容；第三个知识点是关于化学元素的简介，这部分内容比较简洁，这也是本教材与其他教材不同的特点之一。本无机化学教材的内容比较精简，以适合非化学专业学生的实际教学需要。

本书的编写由陈玉凤和李永绣提出编写大纲和编写要求。陈玉凤担任主编，李东平和李永绣任副主编。第1章、第2章和附录由陈玉凤编写；第3章和第4章由李东平编写；第5章由李静编写；李永绣负责全书的审稿和结构编排，并对各章节提出修改意见。

鉴于编者水平和实践经验所限，书中难免会存在不足之处，恳请读者及时提出批评意见。

编 者
2016年6月

目 录

第 1 章 化学反应热力学和动力学基础

001/

- 1.1 化学反应热力学基础 001/
 - 1.1.1 热力学基本概念及术语 001/
 - 1.1.2 热力学第一定律 004/
 - 1.1.3 热力学第二定律和热力学第三定律 008/
 - 1.1.4 吉布斯函数 011/
- 1.2 化学反应动力学基础 013/
 - 1.2.1 化学反应速率概念 013/
 - 1.2.2 化学反应速率方程 014/
 - 1.2.3 反应速率理论 018/
- 习题 020/

第 2 章 化学反应平衡

025/

- 2.1 化学平衡基本原理 025/
 - 2.1.1 可逆反应与化学平衡 025/
 - 2.1.2 影响化学平衡的因素 029/
- 2.2 酸碱平衡 031/
 - 2.2.1 酸碱质子理论及其水溶液的酸碱性 031/
 - 2.2.2 弱酸弱碱的解离平衡和稀释定律 032/
 - 2.2.3 缓冲溶液和酸碱指示剂 035/
- 2.3 金属-配合物的配位平衡 038/
 - 2.3.1 酸碱电子理论与配合物简介 038/
 - 2.3.2 配位反应与配位平衡 040/
- 2.4 沉淀-溶解平衡 045/
 - 2.4.1 溶解度和溶度积 045/
 - 2.4.2 沉淀的生成和溶解 047/
 - 2.4.3 沉淀的转化和分步沉淀 050/
 - 2.4.4 影响沉淀纯度的因素 051/
- 2.5 氧化还原平衡 052/
 - 2.5.1 氧化还原反应的基本概念 053/

- 2.5.2 原电池及电极电势 054/
- 2.5.3 电极电势的应用 059/
- 2.5.4 元素电势图及其应用 063/

习题 065/

第3章 原子结构与化学键理论

071/

- 3.1 原子轨道与电子结构 071/
 - 3.1.1 原子结构的近代概念 071/
 - 3.1.2 多电子原子能级 081/
 - 3.1.3 多电子原子核外电子排布 086/
 - 3.1.4 多电子原子结构与周期律 087/

- 3.2 化学键和分子结构 095/

- 3.2.1 化学键 095/
- 3.2.2 分子轨道理论 102/
- 3.2.3 杂化轨道理论 106/
- 3.2.4 价层电子对互斥理论 111/
- 3.2.5 配合物的化学键理论 116/

习题 122/

第4章 固体结构与超分子化学

125/

- 4.1 晶体及其结构 125/
 - 4.1.1 晶体的特征 125/
 - 4.1.2 晶体的结构 126/
 - 4.1.3 晶体的类型 128/
 - 4.1.4 固体能带理论 138/
 - 4.1.5 导体、半导体及绝缘体 139/
 - 4.1.6 晶体的缺陷 140/
- 4.2 配合物结构 142/
 - 4.2.1 配合物的结构异构 142/
 - 4.2.2 高自旋与低自旋配合物 148/
 - 4.2.3 配合物的吸收光谱 149/
- 4.3 分子间作用力及超分子化学简介 150/
 - 4.3.1 分子间作用力 150/
 - 4.3.2 超分子化学简介 152/

习题 157/

第5章 元素及其性质递变规律

160/

- 5.1 元素概述 160/
 - 5.1.1 元素的存在状态和分布 160/

5.1.2	元素的分类	161/
5.2	s 区元素	163/
5.2.1	s 区元素的电子构型和理化性质	163/
5.2.2	s 区元素的化合物	164/
5.2.3	盐类的溶解性	166/
5.2.4	锂、铍的特殊性与周期表中的斜线关系	167/
5.3	p 区元素	168/
5.3.1	p 区元素概述	168/
5.3.2	卤素	168/
5.3.3	氧族	172/
5.3.4	氮族	178/
5.3.5	碳族	184/
5.3.6	硼族	188/
5.3.7	无机酸强度的变化规律	191/
5.4	d 区元素	193/
5.4.1	d 区元素概述	193/
5.4.2	钛副族	195/
5.4.3	钒副族	197/
5.4.4	铬副族	198/
5.4.5	锰副族	200/
5.4.6	VIII 族元素	202/
5.5	ds 区元素	205/
5.5.1	铜族	205/
5.5.2	锌族	207/
5.6	f 区元素	209/
5.6.1	镧系元素	210/
5.6.2	锕系元素	213/
	习题	215/

第1章

化学反应热力学和动力学基础

本章主要讨论化学反应的热力学和动力学基础知识。在实际的化学生产中，既要考虑化学反应进行的程度又要考虑化学反应进行的快慢（或反应速率），这两个问题是实际化学工业生产中的关键问题。化学反应进行的程度是属于化学反应的热力学范畴，这个范畴主要是研究反应的可能性，即反应进行的方向和限度；而化学反应的快慢是属于化学反应的动力学范畴，这个范畴还包括化学反应的机理。本章重点讨论化学反应进行的方向、限度与反应速率三大问题。

1.1 化学反应热力学基础

化学反应热力学（chemical thermodynamic）是研究化学变化过程中能量的传递或转化关系的学科。其主要内容是利用热力学第一定律来计算变化过程中的热效应；利用热力学第二定律来研究化学反应的方向。在此基础上，进一步通过热力学第三定律中熵的规定，来解决化学反应的限度问题。因此，化学热力学可以解决化学反应的可能性、化学反应的方向和限度以及化学反应的热效应等问题。化学反应动力学则是解决化学反应的速率和机理问题。化学反应热力学和动力学是相辅相成的，一个是研究反应的可能性，一个是研究反应的现实性。热力学上可行的化学反应，在实际的生产中不一定可行，如反应速率太慢，实际的工业生产就没有意义了；反之，如果是热力学上不可行的化学反应，那就没有必要再去研究反应的速率问题了。所以反应热力学和动力学是化学反应的基础知识。

1.1.1 热力学基本概念及术语

（1）系统（体系）和环境

所谓系统就是指研究的对象。除系统之外，与系统相关的那部分物质世界称为环境。如研究密闭容器里的溶液时，容器壁、密封盖等以外的空间都是环境的组成部分。系统的选择是否恰当往往是解决问题的关键。根据系统与环境之间能量和物质的交换情况，将系统分为敞开系统、封闭系统和孤立系统三类（图 1-1）。

① 敞开系统：系统与环境之间既有物质交换也有能量交换。如无盖的瓶内就是敞开系统。

② 封闭系统：系统与环境间只有能量交换，而没有物质交换。如密闭盖的瓶

内可以看成是封闭系统。在这里瓶内与外界没有物质交换,但可以进行能量的传递。

③ 孤立系统:系统与环境间既无能量交换,也无物质交换。如密封的绝热钢瓶可以看成孤立系统。

敞开系统、封闭系统和孤立系统是相对的,是可以相互转换的。例如,在敞口的瓶子中盛满热水,以热水为研究对象,则这瓶水是敞开系统。降温过程中系统不断向环境放出热能,且不断地有水分子变为水蒸气逸出。若在瓶子上加盖子不让水分子逸出,则避免了瓶子与环境间的物质交换,于是得到一个封闭系统。若把瓶子换成一个理想的保温瓶,则既杜绝了能量的交换也杜绝了物质的交换,于是成了一个孤立系统。在热力学中,主要研究封闭系统,如果没有特别指明,一般是指封闭系统。

(2) 状态和状态函数

系统的状态是系统所有宏观性质的综合体现,如温度 (T)、压力 (P)、体积 (V)、物质的量 (n) 以及密度 (ρ) 等都是系统的宏观状态性质。当系统处于一定状态时,描述系统状态的宏观物理量称为状态函数,如内能 (U)、焓 (H)、熵 (S)、吉布斯函数 (G) 等。系统处于一定状态时,状态函数具有确定的值,并且状态函数的变化值只与系统的始态和终态有关,与系统从始态变化到终态所经历的具体途径没有关系。

(3) 热、功和过程

① 热:系统与环境间因温度差而发生的能量交换形式称为热 (或热量),符号为 Q 。系统吸热, $Q > 0$; 系统放热, $Q < 0$ 。

② 功:系统与环境间除热以外的其他各种能量交换形式称为功,符号为 W 。系统对环境做功, $W < 0$; 环境对系统做功, $W > 0$ 。

热和功不是状态函数,因它们与系统的具体变化途径有关。

如图 1-2 所示,从始态 A 到达终态 B 有三条变化途径 I、II、III。这三条具体途径不同,它们所做的功也不同,所吸收或放出的热也不同。但它们的状态函数的变化值是一样的,因为始态和终态是一样的。

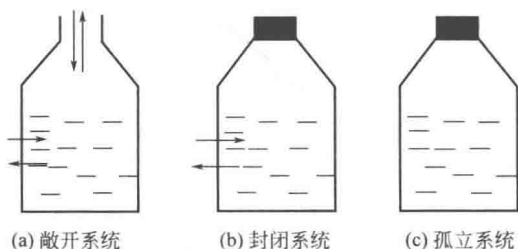


图 1-1 三种类型的系统

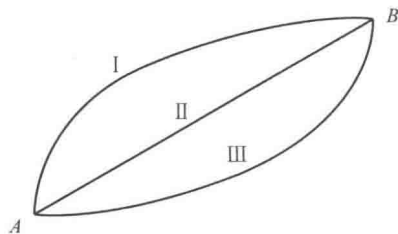


图 1-2 由始态至终态不同变化途径之间的关系

③ 过程：系统的状态发生变化，从始态变到终态所经历的一个热力学过程，简称过程。有些过程是在特定的条件下进行的，如恒压过程、恒温过程、恒容过程。若过程中系统和环境没有能量传递，则称之为绝热过程。各种特定过程定义如下。

恒压过程：指系统由始态变到终态的过程中压力始终相等，并等于外压。

恒温过程：指系统由始态变到终态的过程中温度始终相等。

恒容过程：指系统由始态变到终态的过程中容积始终相等。

当系统经历一个过程时可以采取许多种不同的方式，把每一种具体的方式称为一种途径。如理想气体由始态 $p = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ， $V = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 经一恒温过程变到终态 $p = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ， $V = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，可以由下面两种或更多种具体方式来实现（图 1-3）。

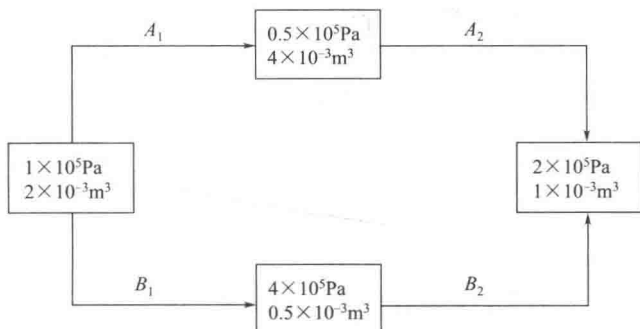


图 1-3 系统在恒温条件下经过不同途径到达终态的原理

(4) 相

根据系统中物质存在的形态和分布不同，将系统分为相 (phase)。相是指在没有任何外力作用下，物理性质和化学性质完全相同、成分相同的均匀物质的聚集态。不同的相之间有明显的界面，超过此界面，一定有某宏观性质（如密度、组成等）发生突变。在压强、温度等外界条件不变的情况下，物质从一个相转变为另一个相的过程称为相变。相变过程也就是物质结构发生突然变化的过程。通常任何气体均能无限混合，所以系统内无论含有多少种气体都是一个相，称为气相。对于液体来说，完全互溶的液体形成的混合物系统一般是一个相，如水和乙醇可以任意比互溶而形成一个相。不完全互溶或完全不互溶的液体形成的混合体系是多相，如四氯化碳和水混合得到的体系就是一个多相体系。对于固体来说，一种纯净物就是一个相，有几种纯净物混合在一起就有几个相。

(5) 化学计量方程式和化学反应进度

化学计量方程式：根据质量守恒定律，用规定的化学符号和化学式来表示化学反应的公式。

反应进度：指对既定的化学计量方程式，反应物反应掉的物质的量或生成产物的物质的量与方程式中对应物质的计量数之比。即：

$$\begin{array}{ccccccc}
 aA + bB & \rightleftharpoons & gG + dD \\
 \Delta n_A & \Delta n_B & \Delta n_G & \Delta n_D \\
 \xi = \frac{\Delta n_A}{a} = \frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_G}{g} = \frac{\Delta n_D}{d} & & & & (1-1)
 \end{array}$$

当反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ 时, 化学反应中的物质的量的变化值正好等于化学方程式中的计量数。

根据定义可知, 反应进度与化学计量方程式的具体写法有关。对指定的化学计量方程式, 反应进度与物质的选择无关, 即对指定的反应方程式, 其反应进度是与反应物或生成物的选择无关的值。

1.1.2 热力学第一定律

(1) 热力学第一定律与热力学能

“自然界的一切物质都具有能量, 这些能量不会凭空产生或消失, 它只能从一种形式转化为另一种形式, 而能量的总和不变”, 这就是著名的能量守恒与转化定律。把能量守恒与转化定律用于具体的热力学系统, 就是热力学第一定律。即在孤立系统中, 各种形式的能量可以相互转化, 但能量的总值保持不变。或者也可表述为系统热力学能的改变值等于系统与环境之间的能量传递。

$$\Delta U = Q + W \quad (1-2)$$

系统的热力学能 (内能) 是指系统内部各种能量的总和, 包括分子的平动能、转动能、振动能、电子的运动能和原子核内的能量以及系统内分子之间的相互作用能等。

例 1-1 某系统从环境吸收热量并膨胀做功, 已知系统从环境吸收热量 300 kJ , 对环境做功 150 kJ , 求该过程中系统的热力学能变和环境的热力学能变。

解: 依据热力学第一定律

$$\Delta U(\text{系}) = 300 - 150 = 150 \text{ kJ}$$

$$\Delta U(\text{环}) = -300 - (-150) = -150 \text{ kJ}$$

$$\Delta U(\text{系}) + \Delta U(\text{环}) = 150 - 150 = 0$$

(2) 化学反应热

化学变化常常伴随着吸热或放热现象。对于一个化学反应, 反应物可以看成系统的始态, 生成物看成系统的终态。因各种物质蕴含的热力学能不同, 当化学反应发生后, 生成物的总热力学能与反应物的总热力学能往往是不相等的。这种反应物热力学能和生成物热力学能之差就是化学反应热的来源。所以化学反应热是指生成物与反应物的温度相同时, 系统在化学反应过程中, 只做体积功而不做非体积功时所吸收或放出的热量。因化学反应具体方式不同时, 其反应热也不同, 所以根据反应方式不同, 反应热可分为恒容反应热和恒压反应热。

① 恒容反应热: 指在恒容过程中完成的化学反应, 其热效应称恒容反应热, 通常用 Q_V 来表示。由热力学第一定律可知: $\Delta U = Q_V + W$ 。因恒容过程中 $W = 0$,

所以 $\Delta U = Q_V$ ，即在恒容过程，系统吸收或放出的热量全部用来改变系统的热力学能(内能)。

② 恒压反应热：指在恒压过程中完成的化学反应，其热效应称为恒压反应热，通常用 Q_p 来表示。

图 1-4 为恒压过程做功示意，根据这个过程可以推算如下关系式：

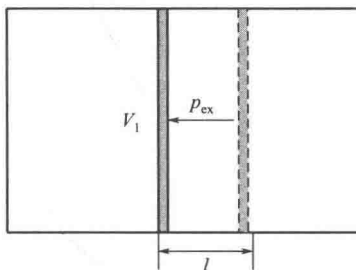


图 1-4 恒压过程做功示意

$$W = -Fl = -p_{\text{ex}}Al = -p_{\text{ex}}(V_2 - V_1)$$

$$= -p_{\text{ex}}\Delta V = -p\Delta V$$

$$\Delta U = Q_p + W \quad Q_p = \Delta U - W$$

$$\text{所以, } Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

令 $H = U + pV$ ，并将 H 定义为焓，单位为 J 或 kJ，无明确物理意义。则

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

即恒压过程中，系统吸收或放出的热量全部用于增加或减少系统的焓。

$\Delta H > 0$ 系统吸热， $\Delta H < 0$ 系统放热。

ΔH 在特定条件下等于 Q_p ， ΔH 是状态函数， Q_p 不是状态函数。

③ 恒压反应热和恒容反应热的关系由恒压反应热中对焓的定义可知：

$$H = U + pV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

对于反应都是凝聚相的系统来讲， $\Delta(pV)$ 的值很小，一般可忽略不计，此时， $\Delta H \approx \Delta U$ 。但系统中如果有气相存在， $\Delta(pV)$ 值不能忽略，如果气体是理想气体，根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ ，有 $\Delta(pV) = \Delta nRT$ ，所以

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta nRT$$

如果反应进度是 1，则

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum \nu_i RT \quad (1-3)$$

式中， ν_i 为化学反应方程式中的计量数； R 为理想气体常数； T 为温度。

例 1-2 在 298.15K 和 100Pa 下，2mol H_2 完全燃烧放出 483.64kJ 的热量。假设均为理想气体，求该反应的 ΔH 和 ΔU 。

解： $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g)$

物质的量 2mol 1mol 2mol

$$\Delta H = Q_p = -483.6\text{kJ}$$

$$\Delta n = 2\text{mol}(H_2O) - 1\text{mol}(O_2) - 2\text{mol}(H_2) = 2 - (1 + 2) = -1$$

Δn 等于气相产物物质的量的总和与气态反应物质的量的总和之差。

$$\text{所以 } \Delta H = \Delta U + \Delta nRT = \Delta U - RT$$

$$\Delta U = \Delta H + RT = -483.64 + 8.31 \times 298.15 \times 10^3 = -481.16\text{kJ}$$

(3) 物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓和化学反应的标准摩尔焓变不同条件下的热力学函数不同，且其绝对值无法确定，所以要规定物质的

标准态。

① 物质的标准态:

a. 理想气体物质的标准态: 气体处于标准压力 $p^\ominus$ 下的状态, 混合理想气体中任一组分的标准态是该气体组分的分压为标准压力 $p^\ominus$ 时的状态。

b. 纯液体 (或固体) 物质的标准态: 标准压力下的纯液体或固体。

c. 溶液中溶质的标准态: 标准压力下溶质的浓度为标准浓度 ($c^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的溶液。

② 标准摩尔生成焓: 在参考温度和标准压力下, 由元素的最稳定单质态生成 1mol 某物质 i 时所吸收或放出的热量, 称为该物质 i 的标准摩尔生成焓, 用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 来表示, 其中 f 表示生成 (formation), m 表示 1mol, $\ominus$ 表示标准态。

③ 标准摩尔燃烧焓: 在参考温度和标准压力下, 完全燃烧 (或氧化) 1mol 物质 i 时所放出的热量。用 $\Delta_c H_m^\ominus$ 来表示。

④ 化学反应的标准摩尔焓变: 在标准状态下, 对给定的化学反应, 当反应进度为 1mol 时所对应的反应热称为该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)。

例 1-3 在 298.15K 和 100Pa 下, 1mol H_2 完全燃烧生成水 (H_2O) 放出了 285.83kJ 的热量。试求水的标准摩尔生成焓、 H_2 的标准摩尔燃烧焓以及化学反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔焓变。

解: $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

物质的量 1mol 1/2mol 1mol

由化学反应标准摩尔焓变的定义可知, 该化学反应的标准摩尔焓变为: $\Delta H = Q_p = 2 \times (-285.83) = -571.66\text{kJ}$; 根据标准摩尔生成焓以及标准摩尔燃烧焓的定义可知: 水的标准摩尔生成焓以及 H_2 的标准摩尔燃烧焓都为 $-285.83\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而化学反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔焓变为 $-571.66\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) 赫斯定律

根据恒压或恒容反应热的特点可知, 在恒容或恒压条件下, 化学反应的反应热只与反应的始态和终态有关, 而与化学反应的具体途径无关, 这就是赫斯定律。这个结论是 1840 年赫斯 (Hess) 从大量热化学实验中总结出来的, 它既为热力学第一定律的建立奠定了基础, 也是热力学第一定律建立后, 热力学第一定律的必然推论。因为在恒压或恒容条件下, $Q_p = \Delta H$, $Q_v = \Delta U$, 而反应的 ΔU 和 ΔH 都是状态函数的变量, 与具体反应途径无关, 所以 Q_v 、 Q_p 只与始终态有关, 与具体过程无关, 但它们不是状态函数。赫斯定律还表述为 “在恒容或恒压条件下, 一个化学反应不论是一步完成还是分几步完成, 其反应热完全相同”。

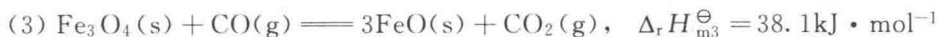
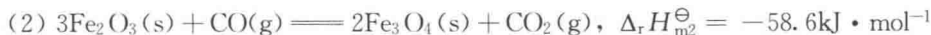
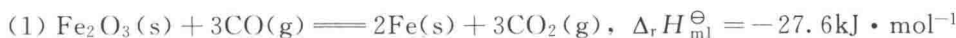
例如: $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 \quad (1)$

$\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H_2 \quad (2)$



$$(2) + (3) = (1) \quad \text{所以有 } \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_1$$

例 1-4 已知下列反应的 $\Delta_r H_m$ (298K)



求反应 (4) $\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = ?$

解: 根据题中方程式之间的关系得出:

$$(1) \times 3 - (2) \times 1 - (3) \times 2 = (4) \times 6$$

$$\text{则: } 3\Delta_r H_{m1}^\ominus - \Delta_r H_{m2}^\ominus - 2\Delta_r H_{m3}^\ominus = 6\Delta_r H_m^\ominus$$

$$\text{所以, } \Delta_r H_m^\ominus = 1/6[3 \times (-27.6) - (-58.6) - 38.1 \times 2] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -16.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(5) 化学反应的标准摩尔焓变与物质的标准摩尔生成焓及标准摩尔燃烧焓的关系

任意一个化学反应 $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons g\text{G} + d\text{D}$ 中, 各物质的标准摩尔生成焓与该化学反应的标准摩尔焓变具有如下关系:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \quad (1-4)$$

即化学反应的标准摩尔焓变=生成物的标准摩尔生成焓之和减去反应物的标准摩尔生成焓之和。而化学反应的标准摩尔焓变与各物质的标准摩尔燃烧焓的关系:

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum \nu_i \Delta_c H_m^\ominus \quad (1-5)$$

即化学反应的标准摩尔焓变=反应物的标准摩尔燃烧焓之和减去生成物的标准摩尔燃烧焓之和。

例 1-5 甲烷在 298.15K, 100kPa 下与 O_2 (g) 的燃烧反应如下:



求甲烷的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g})$ 。

解: 依题意 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) = \Delta_r H_m^\ominus$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) = \Delta_r H_m^\ominus = [-393.51 + 2 \times (-285.85) - (-74.81) - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -890.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 1-6 已知乙烷的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -1560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算乙烷的标准摩尔生成焓。

解: 已知乙烷的燃烧反应为:



$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) \\ &= 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{所以, } \Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) &= 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) \\ &= [2 \times (-393.5) + 3 \times (-285.8) - (-1560)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -84.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

1.1.3 热力学第二定律和热力学第三定律

热力学第一定律解决了能量守恒以及能量的各种形式之间的转化关系,但它无法解决化学反应的方向和反应进行的限度。自然界的变化都不违反热力学第一定律,但不违反热力学第一定律的变化却未必能自发进行。例如,热可以自发地从高温物体传向低温物体,而它的逆过程即热从低温物体传向高温物体是不能自发进行的;水可以自发地从高处向低处流,而不能自发地从低处向高处流。这些问题是热力学第一定律无法解决的,所以要借助于热力学第二定律来解决变化的方向和限度。

(1) 化学反应的自发性

自然界中所发生的变化具有一定的方向性,如水总是自高处向低处流,铁在潮湿的空气中易生锈。这种在一定条件下不需外界做功就能自发进行的过程,称为自发过程。若是化学反应,则称为自发反应,那决定这些自发变化的方向和限度的因素到底是什么呢?人们在对本自然界的自发变化过程的研究中发现:自发过程的发生是由于系统的能量有自然降低的倾向。显然,系统的能量越低,其状态越稳定。远在一百多年前,化学家就发现许多自发反应或自发过程是放热的(如所有的燃烧反应是放热的,也是自发的过程),所以曾有人企图用反应的热效应或焓变来作为判断反应能否自发进行的依据。但是后来发现有些吸热反应也是自发进行的,如 NH_4Cl 固体的溶解过程是自发进行的,但却是吸热的过程。由此可见,影响反应自发性的因素除了热效应或焓变外,还存在其他因素。

(2) 熵和热力学第二定律

熵是描述系统(或物质)混乱程度大小的物理量,也是系统的状态函数。系统(或物质)的混乱度越大,其对应的熵值也越大。

对于一个孤立系统,任何自发过程中,系统的熵总是增加的,即 ΔS (孤立) >0 ,这就是热力学第二定律。孤立系统是指系统与环境之间不发生任何物质和能量的交换的系统。真正的孤立系统是不存在的,因为能量交换不能完全避免。但是若将系统与它的环境组成一个新的系统,这个新系统可以看作孤立系统。

$$\text{因此, } \Delta S(\text{总}) = \Delta S(\text{系统}) + \Delta S(\text{环境}) > 0 \quad (1-6)$$

如果某一变换过程中,系统的熵变和环境的熵变都已知,则可用式(1-6)来判断该过程自发方向,即

$$\Delta S(\text{系统}) + \Delta S(\text{环境}) > 0 \quad \text{自发过程}$$

$$\Delta S(\text{系统}) + \Delta S(\text{环境}) < 0 \quad \text{非自发过程}$$

孤立系统可能发生的一切宏观过程，均向着熵增大的方向自发进行，直至熵达到该条件下的极大值；任何可能的过程均不会使孤立系统的熵自发减小，这就是熵增加原理。

(3) 热力学第三定律

由于熵是描述系统（或物质）混乱程度的物理量，系统（或物质）的混乱度与其微观粒子的运动速率有关，而温度是影响微观粒子运动速率的因素之一。其他条件不变的情况下，温度越高，系统微观粒子的混乱程度就越大，熵值就越大，所以熵与温度也有关。为了确定物质在某个温度下的熵值 S_T （熵的绝对值），规定一切纯净完整的晶体物质在 0K 时的熵值为零（ $S_0=0$ ），这就是热力学第三定律。因为一切完整无损的纯净晶体在 0K 时，其组成粒子（原子、分子或离子）处于完全有序的排列状态，即 $S_0=0$ 。以此为基础，可求得物质在其他温度下的熵值（ S_T ）。例如，将一种纯净晶体从 0K 升温到任意温度（ T ），此过程的熵变 $\Delta S = S_T - S_0 = S_T$ ，其中 S_T 为该物质在 $T(K)$ 时的熵。与热力学能 U 及焓 H 不同，熵的绝对值 S_T 是可以确定的。1mol 纯物质在标准态下的熵值称为该物质的标准摩尔熵（简称标准熵），符号为 $S_m(T)$ ，单位为 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。熵属于系统的广度性质具有加和性。当 T 没有特别指明时，一般是指 298.15K（25℃），书本后附录数据中的标准态下的温度采用 298.15K。

① 熵（ S ）与系统微观状态数 Ω 的关系：除了温度影响系统的混乱度外，还有什么因素影响系统的混乱度？例如：不同数量的分子在不同自由空间的微观状态数如图 1-5 所示。

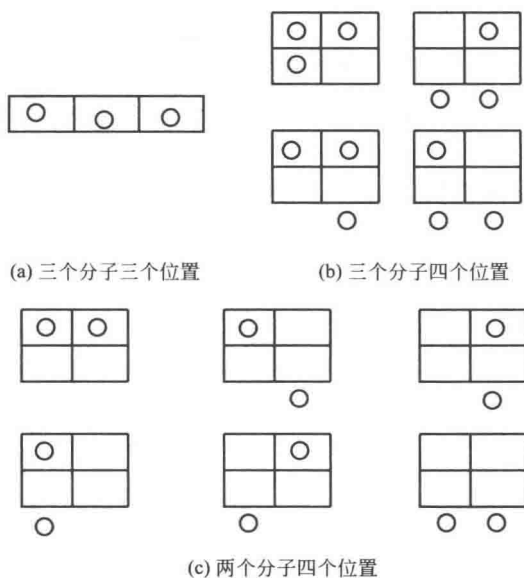


图 1-5 不同数量的分子在不同自由空间的微观状态数