

普通高等教育“十一五”规划教材

无机化学

Inorganic Chemistry

司学芝 刘捷 展海军 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”规划教材

无机化学

司学芝 刘捷 展海军 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是河南省面向 21 世纪“高等工程教育化学系列课程教学内容与体系的改革与实践”项目的研究成果。

全书共分十六章，前九章主要介绍化学原理，包括化学热力学基础、化学反应的一般原理和溶液中的化学反应规律以及近代物质结构理论等。后七章介绍元素化学，强调利用化学基本原理讨论元素及其化合物的结构、性质以及变化规律，反映出结构决定性质的特点。教材在考虑加强基础、体现专业特色、便于自学的同时，尽可能反映课程当前的研究前沿。每章内容之后有学习小结、化学博览或化学小知识，还附有大量思考题和习题。

本书可作为高等院校轻工、化工、环境、材料、生物工程等专业学生的无机化学或普通化学教材，也可作为其他相关专业的教材和参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学/司学芝，刘捷，展海军主编. —北京：化学工业出版社，2009.6
普通高等教育“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-05232-2

I. 无… II. ①司…②刘…③展… III. 无机化学-高等学校-教材 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 055704 号

责任编辑：宋林肯
责任校对：凌亚男

文字编辑：颜克俭
装帧设计：史利平

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：化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 21¼ 彩插 1 字数 539 千字 2009 年 8 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：36.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书是河南省面向 21 世纪“高等工程教育化学系列课程教学内容与体系的改革与实践”项目的系列成果之一。

本书的编写始于 1999 年，以讲义的形式正式成稿，在校内作为理工科专业教材使用多年。本书是在充分考虑了教学改革和培养面向 21 世纪高素质人才的需要，并根据我们多年的教学体会和广泛征集其他院校同行的宝贵意见及建议，汲取国内外出版的同类教材的优点，经过反复修改、充实后编写而成。在本书的编写过程中，主要考虑了以下几点。

1. 在内容的选材方面，主要以教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会对无机化学的基本教学要求为依据，注意与中学化学内容的衔接，避免重复，突出重点，加强基础。尽可能体现内容的基础性、科学性和先进性。并且编写时力求保持课程内容的系统性和完整性。

2. 注意教材内容起点适当，体现一定的深度和广度。编写时同时做到由浅入深，循序渐进，语言流畅，通俗易懂，便于学生自学。

3. 加强理论联系实际，渗透应用意识，体现专业特色。在保证无机化学基本知识、基本原理的基础上，尽可能体现无机化学与专业基础课和专业课的联系以及在实际生产和科学研究中的应用。

4. 删繁就简，突出重点。删去陈旧、过时、重复、繁杂的内容，充分体现内容主线和共性，突出个性。努力做到少而精。

5. 注意拓展视野，培养学生的学习兴趣。不仅在教材的编写过程中反映课程的发展方向、前沿研究课题，在每章内容之后还有化学博览或化学小知识，激发学生的学习兴趣，培养学生的创新思维。

6. 在每章内容之后，有内容小结、思考题和大量习题，以利于学生系统掌握和巩固所学的知识。

7. 本书在量和单位方面，采用了法定计量单位。

全书共分十六章，前九章主要介绍化学原理，包括化学热力学基础、化学反应的一般原理和溶液中的化学反应规律以及近代物质结构理论等。后七章是在化学原理和结构理论的基础上，介绍元素部分的内容。

参加本书编写的有刘捷（第 1 章、第 9 章部分），周长智（第 2 章、第 8 章部分），张体祥（第 3 章、第 5 章部分），孙刚春（第 4 章、附录、第 14 章部

分), 司学芝 (第 5 章部分、第 6 章部分), 展海军 (第 7 章、第 11 章部分), 张小麟 (第 6 章部分、第 13 章部分), 王晓君 (第 6 章、第 8 章、第 14 章部分), 何丽君 (第 9 章部分、附录), 李建伟 (第 10 章、第 12 章卤素部分), 张红霞 (第 11 章、第 13 章部分), 郑利梅 (第 12 章氧族部分、第 13 章部分), 赵东欣 (第 15 章、第 16 章)。全书最后由司学芝、刘捷统稿。

在本书的编写过程中, 参考了大量的高等学校教材和有关著作, 得到了许多老师和同行的大力帮助和支持, 在此向有关作者、老师和同行表示感谢! 在书稿的出版过程中, 化学工业出版社的编辑作了大量细致的工作。在此致以衷心的感谢!

限于编者水平, 本书虽经多次修改, 仍难免有疏漏和不当之处, 敬请专家、同行和使用该教材的同学们不吝赐教, 提出宝贵意见。

编 者
2009 年 2 月

目 录

第 1 章 化学热力学基础	1
1.1 热力学的基本概念及术语	1
1.1.1 体系、环境和相	1
1.1.2 状态和状态函数	2
1.1.3 过程和途径	2
1.2 热力学第一定律	3
1.2.1 热和功	3
1.2.2 热力学能	3
1.2.3 热力学第一定律	4
1.2.4 焓和焓变	4
1.3 化学反应热效应	5
1.3.1 恒容反应热和恒压反应热	5
1.3.2 化学计量数和反应进度	6
1.3.3 热力学标准状态和热化学方程式	8
1.3.4 Hess 定律	8
1.3.5 化学反应标准摩尔焓变的计算	10
1.4 化学反应的方向	11
1.4.1 化学反应的自发性	11
1.4.2 焓变与化学反应的方向	12
1.4.3 熵变与化学反应的方向	12
1.4.4 吉布斯自由能变与化学反应的方向	13
1.5 摩尔吉布斯自由能变的计算	14
1.5.1 标准摩尔吉布斯自由能变的计算	14
1.5.2 其他温度时标准摩尔吉布斯自由能变的计算	16
1.5.3 非标准态下标准摩尔吉布斯自由能变的计算	17
化学博览	18
学习要点	19
思考题	19
习题	21
第 2 章 化学反应的速率和限度	23
2.1 化学反应速率	23
2.1.1 化学反应速率的定义及表示方法	23
2.1.2 化学反应速率理论	24
2.1.3 影响化学反应速率的因素	26
2.2 化学平衡	30
2.2.1 可逆反应与化学平衡	30
2.2.2 化学平衡常数	31
2.2.3 化学平衡的有关计算	33
2.3 化学平衡的移动	35
2.3.1 浓度对化学平衡的影响	35
2.3.2 压力对化学平衡的影响	37
2.3.3 温度对化学平衡的影响	39
2.3.4 催化剂和化学平衡	40
2.4 化学反应速率和化学平衡原理的综合应用	40
化学博览	41
学习要点	42
思考题	43
习题	45
第 3 章 酸碱解离平衡	48
3.1 电解质溶液	48
3.1.1 电解质的分类	48
3.1.2 强电解质溶液理论	48
3.2 水的解离反应和溶液的酸碱性	50
3.2.1 酸碱电离理论	50
3.2.2 水的解离反应和溶液的酸碱性	50
3.3 弱酸、弱碱的解离平衡	51
3.3.1 一元弱酸(弱碱)的解离平衡和解离常数	51
3.3.2 解离度和稀释定律	52
3.3.3 一元弱酸(弱碱)溶液中相关离子浓度的计算	52

3.3.4	同离子效应和盐效应	54	3.5	盐类的水解反应	60
3.3.5	多元弱酸(弱碱)的解离平衡 及相关计算	54	3.5.1	水解反应和水解常数	60
3.4	缓冲溶液	56	3.5.2	分步水解	61
3.4.1	缓冲溶液和缓冲作用	56	3.5.3	盐溶液 pH 的近似计算	62
3.4.2	缓冲溶液的作用机理	56	3.5.4	影响盐类水解的因素	62
3.4.3	缓冲溶液的 pH 计算	57	化学博览	63	
3.4.4	缓冲溶液的缓冲容量和缓冲 范围	58	学习要点	64	
3.4.5	缓冲溶液的选择和配制	59	思考题	66	
			习题	66	
第 4 章	难溶电解质的沉淀-溶解平衡	68			
4.1	难溶电解质的溶解度和溶度积	68	4.2.4	沉淀-溶解平衡的移动	72
4.1.1	溶度积常数	68	4.3	分步沉淀和沉淀的转化	75
4.1.2	溶度积常数和溶解度的相互 换算	69	4.3.1	分步沉淀	75
4.2	沉淀的生成和溶解	70	4.3.2	沉淀的转化	76
4.2.1	溶度积规则	70	化学博览	77	
4.2.2	沉淀的生成	71	学习要点	78	
4.2.3	沉淀的溶解	71	思考题	78	
			习题	79	
第 5 章	氧化还原反应	80			
5.1	氧化还原反应的基本概念	80		强弱	90
5.1.1	氧化值	80	5.3.2	判断原电池的正、负极, 计算原电 池的电动势	91
5.1.2	氧化还原电对	81	5.3.3	判断氧化还原反应进行的 方向和次序	91
5.1.3	氧化还原反应方程式的配平	82	5.3.4	氧化还原反应的限度	93
5.2	电极电势	84	5.4	元素电极电势图及其应用	94
5.2.1	原电池	85	化学博览	96	
5.2.2	电极电势的产生	86	学习要点	98	
5.2.3	电极电势的测定	86	思考题	99	
5.2.4	影响电极电势的因素——能斯特 方程式	88	习题	100	
5.3	电极电势的应用	90			
5.3.1	比较氧化剂和还原剂的相对				
第 6 章	原子结构和元素周期系	103			
6.1	玻尔的原子模型	103	6.3.3	基态原子核外电子排布的原则 ..	117
6.1.1	氢原子光谱	103	6.3.4	基态原子中核外电子的分布	117
6.1.2	玻尔理论	104	6.3.5	原子的电子层结构和元素周 期系	118
6.2	量子力学的原子模型	106	6.4	元素性质的周期性	122
6.2.1	微观粒子的特性	106	6.4.1	原子半径	122
6.2.2	核外电子运动状态的描述	108	6.4.2	电离能 (I)	124
6.3	多电子原子结构和元素周期系	114	6.4.3	电子亲和能 (E_A)	125
6.3.1	鲍林的原子轨道近似能级图	114	6.4.4	电负性	126
6.3.2	屏蔽效应和钻穿效应*	115			

6.4.5 元素的氧化值	127	思考题	128
化学博览	127	习题	129
学习要点	128		
第7章 化学键和分子结构	132		
7.1 离子键	132	7.4.2 共价分子结构的判断	142
7.1.1 离子键的形成和特征	132	7.4.3 价层电子对互斥理论的应用 实例	144
7.1.2 离子的特征	133	7.5 分子轨道理论	145
7.2 现代价键理论	134	7.5.1 分子轨道理论的基本要点	145
7.2.1 共价键的形成与本质	134	7.5.2 分子轨道的形成	146
7.2.2 价键理论的基本要点	135	7.5.3 分子轨道的能级	147
7.2.3 共价键的特征	135	7.5.4 分子轨道理论的应用	149
7.2.4 共价键的类型	136	7.6 分子间作用力和氢键	150
7.2.5 配位共价键	136	7.6.1 分子的极性和变形性	150
7.2.6 键的极性	137	7.6.2 分子间作用力	152
7.2.7 共价键参数	137	7.6.3 氢键	153
7.3 杂化轨道理论	138	化学博览	155
7.3.1 杂化轨道理论的基本要点	139	学习要点	158
7.3.2 杂化类型与分子几何构型	139	思考题	159
7.4 价层电子对互斥理论*	141	习题	159
7.4.1 价层电子对互斥理论的基本 要点	141		
第8章 晶体结构	161		
8.1 晶体与非晶体	161	8.4 金属晶体	167
8.1.1 晶体的特征	161	8.4.1 金属晶体的内部结构	167
8.1.2 晶体的内部结构	162	8.4.2 金属键	168
8.1.3 液晶	162	8.5 混合晶体	168
8.2 离子晶体	162	8.6 离子极化	169
8.2.1 离子晶体的特征和性质	163	8.6.1 离子极化的概念	169
8.2.2 离子晶体中最简单的结构类型	163	8.6.2 离子极化作用对物质结构和 性质的影响	171
8.2.3 离子晶体的离子半径比	164	化学博览	172
8.2.4 离子晶体的晶格能	165	学习要点	174
8.3 原子晶体、分子晶体	166	思考题	174
8.3.1 原子晶体	166	习题	175
8.3.2 分子晶体	166		
第9章 配位化合物	177		
9.1 配位化合物的基本概念	177	* 9.2.2 配位化合物的异构现象	183
9.1.1 配位化合物的定义及组成	177	9.3 配位化合物的化学键理论	185
9.1.2 配位化合物化学式的书写原则 及命名	180	9.3.1 价键理论	185
9.1.3 配位化合物的分类	181	9.3.2 晶体场理论	188
9.2 配位化合物的空间结构和异构现象	183	9.4 配合物在水溶液中的稳定性	194
9.2.1 配位化合物的空间结构	183	9.4.1 配离子的解离平衡及标准解离 平衡常数	194

9.4.2 配离子的标准稳定常数及其应用	194	思考题	200
化学博览	198	习题	201
学习要点	200		
第 10 章 元素概论以及氢和稀有气体	203		
10.1 元素的发现、分类及其在自然界的存在	203	10.3 稀有气体	207
10.1.1 元素的发现	203	10.3.1 稀有气体的发现	207
10.1.2 元素的分类	203	10.3.2 稀有气体的性质和用途	207
10.1.3 元素在自然界中的存在形态	204	10.3.3 稀有气体化合物	208
10.2 氢	204	化学博览	209
10.2.1 氢气	204	学习要点	210
10.2.2 氢化物	205	思考题	211
		习题	211
第 11 章 碱金属和碱土金属	212		
11.1 碱金属和碱土金属元素概述	212	11.3.1 氧化物和氢氧化物	214
11.2 碱金属和碱土金属元素单质的性质	213	11.3.2 盐类	217
11.2.1 物理性质	213	化学博览	219
11.2.2 化学性质	213	学习要点	220
11.3 碱金属和碱土金属元素的化合物	214	思考题	220
		习题	221
第 12 章 卤素和氧族元素	222		
12.1 p 区元素的性质特点	222	12.3.1 氧族元素概述	235
12.2 卤素	222	12.3.2 氧和臭氧	235
12.2.1 卤素通性	222	12.3.3 过氧化氢	237
12.2.2 卤素单质	223	12.3.4 硫及其化合物	239
12.2.3 卤化氢和氢卤酸	227	化学博览	247
12.2.4 卤化物	229	学习要点	248
12.2.5 卤素的含氧酸及其盐	231	思考题	249
12.2.6 拟卤素	234	习题	249
12.3 氧族元素	235		
第 13 章 氮族、碳族和硼族元素	252		
13.1 氮族元素	252	13.2.2 碳及其重要化合物	264
13.1.1 氮族元素概述	252	13.2.3 硅及其重要化合物	268
13.1.2 氮气	253	13.2.4 锡和铅的重要化合物	269
13.1.3 氮的重要化合物	253	13.3 硼和铝	271
13.1.4 氮的氧化物、含氧酸及其盐	255	13.3.1 硼及其重要化合物	271
13.1.5 磷及其重要化合物	259	13.3.2 铝的重要化合物	273
13.1.6 砷、铋的重要化合物	263	化学博览	274
13.2 碳族元素	264	学习要点	275
13.2.1 碳族元素概述	264	思考题	276

习题	276		
第 14 章 d 区元素及其重要化合物	278		
14.1 过渡元素概述	278	14.3.1 铬族元素单质	288
14.1.1 过渡元素原子的结构特征	278	14.3.2 铬的重要化合物	289
14.1.2 过渡元素单质的物理性质	279	14.3.3 钼和钨的重要化合物	292
14.1.3 过渡元素单质的化学性质	279	14.4 锰	293
14.1.4 氧化值	281	14.4.1 锰的单质	293
14.1.5 非整比化合物	281	14.4.2 锰的重要化合物	294
14.1.6 过渡元素离子的颜色	282	14.5 铁系和铂系元素	296
14.1.7 催化作用	282	14.5.1 概述	296
14.1.8 过渡元素离子的生物学效应	282	14.5.2 铁、钴、镍的重要化合物	298
14.2 钛族和钒族	283	化学博览	302
14.2.1 钛的单质及重要化合物	283	学习要点	303
14.2.2 钒的单质和重要化合物	286	思考题	304
14.3 铬族元素	288	习题	305
第 15 章 ds 区元素及其重要化合物	306		
15.1 铜族元素	306	15.2.2 锌的重要化合物	310
15.1.1 铜族元素概述	306	15.2.3 汞的重要化合物	311
15.1.2 铜的重要化合物	306	化学博览	313
15.1.3 银的重要化合物	308	学习要点	314
15.2 锌族元素	309	思考题	314
15.2.1 锌族元素概述	309	习题	315
第 16 章 f 区元素和核化学	317		
16.1 镧系和锕系元素概述	317	16.3 核化学	324
16.1.1 价层电子结构和氧化值	318	16.3.1 原子核的结构	324
16.1.2 原子半径和镧系收缩	319	16.3.2 放射性衰变	324
16.1.3 离子的颜色	320	16.3.3 放射性同位素在医药中的	
16.1.4 金属的活泼性	320	应用	325
16.2 稀土元素	321	学习要点	326
16.2.1 稀土元素的资源	321	思考题	326
16.2.2 稀土元素的提取和应用	322		
附录	327		
附录 1 本书常用量、单位的符号	327	附录 4 标准热力学数据 (298.15K, 100kPa) ...	330
附录 2 SI 制和我国法定计量单位及		附录 5 解离常数 (298.15K)	332
国家标准	328	附录 6 溶度积常数 (298.15K)	333
附录 3 一些基本的物理常数	330	附录 7 标准电极电势 (298.15K)	334
参考文献	337		

第 1 章 化学热力学基础

化学反应过程总伴随有能量的吸收或释放。例如，煤燃烧时要放热，氮的氧化要吸热；原电池反应产生电能，电解饱和食盐水则消耗电能。热力学是专门研究能量相互转换规律的一门科学。利用热力学的原理、定律和方法去研究化学反应，讨论化学变化过程中所伴随的能量变化的学科称为化学热力学。热力学所讨论的是大量质点的平均行为，即物质的宏观性质，而不涉及个别或少数分子、原子的微观性质。这样，应用热力学研究化学反应时，只需要知道过程进行的条件及过程的始态和终态，而无须知道化学反应具体的历程是什么。因此，化学热力学只研究反应的可能性。

化学热力学研究解决的问题主要有：①化学反应或与化学反应密切相关的物理过程中的能量变化；②判断化学反应进行的方向和限度。

由于在后续课程中，将会系统学习化学热力学，因此本章的主要目的是介绍一些热力学原理在无机化学中的基本应用，从而利用化学热力学的基本原理分析、研究无机物的基本性质及反应性。本章首先介绍化学反应中的能量关系，然后在此基础上，讨论化学反应进行的方向性问题。

1.1 热力学的基本概念及术语

1.1.1 体系、环境和相

在进行热力学研究时，往往把要研究的那部分物质或空间与其他部分人为地分开，作为研究的对象。通常把被划分出来的那部分物质或空间称为体系（亦称系统、物系）。在体系之外并与体系相联系的其他部分称为环境。例如，在研究烧杯中的酸碱反应时，烧杯里的溶液部分就是体系，烧杯以及烧杯以外的其他部分则为环境。

体系和环境之间既可以进行物质的交换，也可以进行能量的交换。按照体系和环境之间物质和能量的交换情况，可将体系分为以下三种类型。

(1) 敞开体系

体系和环境之间，既有物质交换，又有能量交换。

(2) 封闭体系

体系和环境之间，只有能量交换，没有物质交换。

(3) 孤立体系

体系和环境之间，既没有物质交换，也没有能量交换。

例如，一瓶热水，若以瓶内的热水作为体系，在室温下打开瓶塞，瓶中水分子会不断蒸发进入大气（环境），空气中的气体也可以溶解到水（体系）中，同时热可以传出散失，则形成

敞开体系。如果盖上瓶塞,水蒸气不可能散失到大气中,而大气中的各种分子也不可能进入体系中,但能量交换仍可进行,则形成封闭体系。如果把瓶子放在密闭的真空保温瓶中,使体系和环境之间既无物质交换又无能量交换,则可以近似地被认为是孤立体系。显然,绝对的孤立体系是不存在的,孤立体系的概念只能在有限的时间和有限的空间中近似地使用。

体系中物理性质和化学性质完全相同的均匀部分称为相。相与相之间有明显的界面。气体能够无限地均匀混合,因此体系中无论包含多少种气体,只有一个气相。由于不同液体之间相互溶解的程度不同,体系中可以有一个完全互溶的液相,也可以有两个互不相溶的液相。如果体系中不同种类的固体分子达到分子程度的均匀混合,则形成了“固溶体”,一种固溶体是一个固相;如果固体物质没有形成固溶体,则体系内含有几种固体物质,就有几个固相。

通常把只有一个相的体系称为均相体系,含两个或两个以上相的体系统称为非均相体系。

1.1.2 状态和状态函数

状态是体系的各种物理性质和化学性质的综合表现。体系的状态可以用物质的量、质量、压力、温度、体积、密度等宏观物理量来描述,这些决定体系状态的宏观物理量称为体系的性质。当体系的所有性质都有确定的量值时,体系就处于一定的状态。如果某种或几种性质发生变化,则体系状态也就发生变化。在热力学中,把这些能够表征体系状态的宏观性质称为体系的状态函数。

体系的各状态函数之间是相互联系相互制约的,只要确定了体系的某几个状态函数,其他的状态函数也随之而定。例如,对于理想气体,当温度(T)、压力(p)、体积(V)、物质的量(n)四个状态函数中的任意三个一旦被确定,第四个状态函数就可以通过理想气体状态方程($pV=nRT$)来确定。

状态函数的特点就是当体系状态发生变化时,状态函数的改变量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过程和途径无关。如果体系经历了许多复杂的变化,最后又回到原始状态,则此时体系状态函数的变化值等于零。例如,某理想气体从始态的273K变化到终态的373K,无论采取何种途径,状态函数温度 T 的变化值(ΔT)都是相同的,其值只由体系的始态(273K)和终态(373K)决定,即 $\Delta T=373\text{K}-273\text{K}=100\text{K}$,而与采取的具体途径无关。

1.1.3 过程和途径

体系状态发生变化的经过称为过程,完成这个过程的具体步骤称为途径。根据过程发生时的条件不同,通常将过程分为以下几类。

(1) 等温过程

体系的始态温度与终态温度相同的过程。人体具有温度调节系统,从而保持一定的体温,因此在体内发生的生物化学反应可以认为是等温过程。

(2) 等压过程

在整个变化过程中体系压力始终保持恒定的过程。

(3) 等容过程

在整个变化过程中体系体积始终保持恒定的过程。

(4) 循环过程

体系由始态经历一系列变化后又恢复到初始状态的过程。

1.2 热力学第一定律

1.2.1 热和功

当两个温度不同的物体相互接触时, 高温的物体逐渐变冷, 低温的物体逐渐变热, 两个物体之间发生能量的交换, 直至两个物体的温度相等。在热力学上将体系与环境之间由于温度不同而交换或传递的能量称为热, 通常用符号 Q 表示。除了热之外, 其他被传递的能量统称为功, 常以符号 W 表示。功有多种形式, 如体积功、电功、表面功等。化学反应涉及较多的是体积功, 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。体积功之外的所有功统称为非体积功。热和功的单位都以焦耳 (J) 或千焦 (kJ) 来表示。

在热力学上规定, 当体系从环境吸热时, Q 为正值; 当体系向环境释放热量时, Q 为负值; 当环境对体系做功时, W 为正值; 当体系对环境做功时, W 为负值。

体积功在热力学上具有特殊的意义。体积功的计算可用图 1.1 等压气体膨胀所示来说明。一圆柱形筒内装有气体, 圆筒上有一无质量、无摩擦力的表面积为 A 的理想活塞, 假设外界的压力为 $p_{\text{外}}$ 。若气体作等压膨胀, 活塞的位置从 l_1 运动到 l_2 , 位移为 Δl , 体系反抗外力做功, 则体积功为:

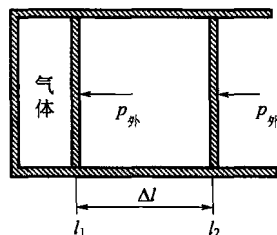


图 1.1 等压气体膨胀示意

$$\begin{aligned} W(\text{膨胀}) &= -F\Delta l = -p_{\text{外}} A\Delta l \\ &= -p_{\text{外}} A(l_2 - l_1) = -p_{\text{外}} (Al_2 - Al_1) \\ &= -p_{\text{外}} (V_2 - V_1) = -p_{\text{外}} \Delta V < 0 \end{aligned} \quad (1.1)$$

对于微小的体积变化, 则式(1.1)可写作:

$$\delta W = -p_{\text{外}} dV \quad (1.2)$$

反之, 若圆筒内气体受恒定外压被压缩 ($\Delta V < 0$), 环境对体系做功:

$$W(\text{压缩}) = -p_{\text{外}} \Delta V > 0$$

式(1.1)和式(1.2)都是计算体积功的公式, 适用于任何恒定外压的变化过程。

需要强调的是, 热和功都是体系发生某过程时与环境之间交换和传递能量的两种形式, 受过程的制约, 只有在体系发生变化时才表现出来。热和功不是体系自身的性质, 它们都不是状态函数, 因此, 热和功不仅与体系的始态、终态有关, 而且与过程的具体途径有关。相同的始态和终态经历的途径不同, 热和功的交换也不同。因此, 不能说体系有多少功, 有多少热, 而只能说, 在某个过程中体系做了多少功, 吸收了多少热。

1.2.2 热力学能

体系内部存在着各种形式的能量, 例如体系内分子运动的动能、组成体系的各质点相互吸引和排斥的能量、分子内各种粒子 (原子、原子核、电子) 及其相互作用的能量等, 这些体系内部能量的总和称为热力学能, 用符号 U 表示。

热力学能是体系的性质, 仅取决于体系的状态, 在一定状态下有确定的数值。因此, 热

力学能是状态函数，它的改变量由体系的始态和终态决定，而与变化所经历的途径无关。若体系在始态的热力学能为 U_1 ，在终态的热力学能为 U_2 ，则体系由始态变化到终态时，热力学能的改变量可表示为：

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.3)$$

体系内部各种粒子的运动方式和相互作用极其复杂，体系的热力学能的绝对值无法确定，但对于解决实际问题并无妨碍，我们只需要知道变化过程中的热力学能改变量就足够了，可以通过体系和环境之间的能量交换求得。

1.2.3 热力学第一定律

“自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，能够从一种形式转化为另一种形式，在转化过程中，不会自生自灭，能量的总值不变。”这就是能量守恒和转化定律。热力学第一定律就是能量守恒与转化定律在热力学范畴内的特殊形式，它是人类生产活动的经验总结，迄今为止自然界中还没有一种变化与之相违背。

根据热力学第一定律，对于一个封闭体系，从状态 1 变化到状态 2 时，其热力学能的改变量为 ΔU ，若在该过程中，体系从环境吸收的热量为 Q ，环境对体系所做的功为 W ，则对于体系来说，有

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1.4)$$

如果体系发生了微小变化，式(1.4)可改写为：

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.5)$$

式(1.4)和式(1.5)都是热力学第一定律的数学表达式。它的含义是指对于封闭体系，热力学能的改变量等于体系从环境吸收的热与环境对体系所做的功之和。热力学第一定律的实质是能量守恒定律在热传递过程中的具体描述。

例如，一封闭体系在某一过程中从环境吸收了 50kJ 的热量，对环境做了 35kJ 的功，则体系在该过程中热力学能的改变量 ΔU 为：

$$\Delta U = Q + W = 50\text{kJ} + (-35\text{kJ}) = 15\text{kJ}$$

表示体系的热力学能净增 15kJ。

1.2.4 焓和焓变

通常化学反应是在恒压条件下进行的，如果封闭体系不做非体积功，由热力学第一定律可得出：

$$\Delta U = Q + W = Q - p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

因为 $p_{\text{外}} = p = p_1 = p_2$ ，则有：

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= Q_p - p(V_2 - V_1) \\ Q_p &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned} \quad (1.6)$$

式(1.6)表明，在等压过程中，体系吸收的热量 Q_p 等于终态和始态的 $(U + pV)$ 值之差。 U 、 p 、 V 都是状态函数，它们的组合 $(U + pV)$ 也是状态函数。令 $H = U + pV$ ，在热力学中，这个新的状态函数 H 称为焓，即：

$$H \equiv U + pV \quad (1.7)$$

式(1.7)是焓的定义式。焓具有能量的单位。 H 只与体系的始态和终态有关，而与变化过程无关。焓和热力学能一样，其绝对值难以测定，能测定并且有实际意义的则是状态改变时

焓的变化值 ΔH , 称为焓变。

在等压及反应始态、终态温度相等的条件下, 式(1.6) 可改写为:

$$\Delta H = Q_p \quad (1.8)$$

式(1.8) 表明, 对于一封闭体系, 在不做非体积功的等压过程中, 体系所吸收的热在量值上等于此过程体系的焓变。因此, 如果某化学反应过程的焓变为正值, 表示体系从环境吸收热量, 反应过程是吸热的, 称为吸热反应; 反之, 如果化学反应的焓变为负值, 表示体系向环境释放热量, 反应过程是放热的, 称为放热反应。

但是须注意的是, 切勿误认为焓是体系所含的热量, 它只是表示在等压条件下, 体系与环境之间的热传递 Q_p 可以用体系的焓变来量度。

1.3 化学反应热效应

化学反应常常伴随有放热或吸热现象, 研究化学反应所吸收或释放出热量的科学称为热化学。对于一个化学反应, 可以将反应物看成体系的始态、生成物看作体系的终态。如果体系只做体积功而不做非体积功, 当反应终态的温度恢复到起始的温度时, 体系所吸收或放出的热量称为化学反应的热效应, 亦称反应热。

1.3.1 恒容反应热和恒压反应热

若在化学反应过程中, 体积始终保持不变, 其反应热称为恒容反应热, 用符号 Q_V 表示。在恒容过程中, 体系不做体积功, 即 $W=0$ 。根据热力学第一定律可得:

$$Q_V = \Delta U - W = \Delta U \quad (1.9)$$

式(1.9) 表明, 对于封闭体系, 在恒温、恒容且不做非体积功的条件下, 恒容反应热等于体系的热力学能的改变量。如果是吸热反应, 那么体系从环境吸收的热量, 全部用于体系热力学能的增加。

通常化学反应是在恒温、恒压条件下进行的, 如果体系不做非体积功, 此过程的热效应称为恒压反应热, 用符号 Q_p 表示。前面已经推导出式(1.8), 将式(1.8) 代入式(1.4) 得到:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1.10)$$

式(1.10) 表明, 对于封闭体系, 在恒压条件下, 如果化学反应只做体积功, 反应体系的焓变等于体系热力学能的改变量和体系所做的体积功之和。

对于化学反应, 反应体系往往是在恒压条件下进行的, 因此常常用 ΔH 来衡量反应的热效应。当反应物和生成物都处于固态或液态时, 由于体系反应前后体积变化较小, $\Delta V \approx 0$, $p\Delta V$ 可忽略, 因此, $\Delta H \approx \Delta U$ 。通常在有气体产生的化学反应中, ΔH 和 ΔU 在数值上差别比较大, 应用理想气体状态方程可得:

$$p\Delta V = p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT = (\Delta n)RT$$

式中, Δn 为反应前后气体物质的量的改变值。将此关系式代入式(1.10) 可得:

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT \quad (1.11)$$

通常在密闭的容器中进行的反应, 反应热用 ΔU 来描述; 在敞口容器中进行的反应, 反应热用 ΔH 来描述。反应物和生成物中有气体参加的反应中, $\Delta U \neq \Delta H$, 反应热用 ΔH 来衡量。

需要说明的是, 封闭体系、恒温、恒压条件、不做非体积功的热力学条件是十分重要的, 因此, 学习热力学原理时, 必须特别注意公式的适用条件。

【例 1.1】 在 100kPa、373K 时, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的恒压反应热是 $-241.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求生成 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时的恒压反应热 Q_p 及恒容反应热 Q_v 。

解: (1) $Q_p = -241.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 设反应物、生成物皆为理想气体, 则

$$p\Delta V = (\Delta n)RT = (-0.5\text{mol}) \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373\text{K} = -1.55\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + (\Delta n)RT$$

故

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - (\Delta n)RT = -241.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-1.55\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -240.35\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

可见 $p\Delta V$ 与 ΔU 相比是相差比较大的, 而 ΔH 与 ΔU 仍相当接近。但是在研究化学反应的热效应时, 恒压反应热比恒容反应热有更广泛更实用的意义。

1.3.2 化学计量数和反应进度

(1) 化学计量数 (ν)

对于任一化学反应:



可表示为: $0 = g\text{G} + h\text{H} - c\text{C} - d\text{D}$

随着反应的进行, 反应物 C、D 不断减少, 产物 G、H 不断增加, 若:

$$-c = \nu_{\text{C}}, -d = \nu_{\text{D}}, g = \nu_{\text{G}}, h = \nu_{\text{H}}$$

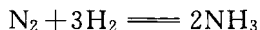
代入上式得:

$$0 = \nu_{\text{G}}\text{G} + \nu_{\text{H}}\text{H} - \nu_{\text{C}}\text{C} - \nu_{\text{D}}\text{D}$$

简化写出化学计量式的通式:

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}\text{B} \quad (1.12)$$

式中, B 表示反应中的分子、原子或离子; ν_{B} 称为物质 B 的化学计量数; ν 为无量纲的量, SI 单位为 1。根据规定, 反应物的化学计量数为负值, 产物的化学计量数为正值。例如合成氨反应:



$\nu(\text{N}_2) = -1$, $\nu(\text{H}_2) = -3$, $\nu(\text{NH}_3) = 2$, 分别对应于该反应方程式中物质 N_2 、 H_2 、 NH_3 的化学计量数, 表明反应中每消耗 1mol N_2 和 3mol H_2 必生成 2mol NH_3 。

(2) 反应进度 (ξ)

为了表示化学反应进行的程度, 规定了一个量——反应进度, 用符号 ξ 表示。

对于化学计量方程式 $0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}\text{B}$, 反应进度 ξ 的定义为:

$$d\xi = \frac{dn_{\text{B}}}{\nu_{\text{B}}} \quad (1.13)$$

式中, n_{B} 为物质 B 的物质的量; ν_{B} 为物质 B 的化学计量数; ξ 的单位为 mol。

将式(1.13)从反应开始时 $\xi_0 = 0$ 的 n_{B} 为 (ξ_0) 积分到 ξ 时的 n_{B} 为 (ξ), 得到:

$$n_{\text{B}}(\xi) - n_{\text{B}}(\xi_0) = \nu_{\text{B}}(\xi - \xi_0) \quad (1.14)$$

则

$$\Delta n_{\text{B}} = \nu_{\text{B}}\xi$$

或

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad (1.15)$$

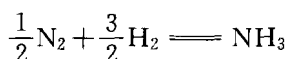
随着反应的进行, 化学反应中各反应物和产物的改变量 (Δn_B) 均与反应进度 (ξ) 及各自的化学计量数 (ν_B) 有关。

例如, 合成氨反应: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

当 $\xi_0 = 0$ 时, 若有足够量的 N_2 和 H_2 , $n(\text{NH}_3) = 0$, 根据式(1.14) 和式(1.15), Δn_B 和 ξ 的对应关系如下:

	$\Delta n(\text{N}_2)/\text{mol}$	$\Delta n(\text{H}_2)/\text{mol}$	$\Delta n(\text{NH}_3)/\text{mol}$	ξ/mol
①	-1	-3	2	1
②	-2	-6	4	2
③	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

可见, 对同一化学反应来说, 反应进度的数值与选择的反应式中何种物质的量的变化进行计算无关。但是, 同一化学反应的化学方程式的写法不同 (即 ν_B 不同), 相同反应进度时所对应的各物质的量的变化就有区别。例如, 当 $\xi = 1\text{mol}$ 时, 合成氨反应若写成下列形式:



则 $\Delta n(\text{N}_2) = -\frac{1}{2}\text{mol}$, $\Delta n(\text{H}_2) = -\frac{3}{2}\text{mol}$, $\Delta n(\text{NH}_3) = 1\text{mol}$ 。因此, 反应进度只与化学反应方程式的写法有关, 而与选择反应体系中何种物质表示无关。在计算反应进度时, 必须指明化学反应方程式。

【例 1.2】 设有 10mol N_2 和 20mol H_2 在合成氨装置中混合, 反应后有 5.0mol NH_3 生成, 试分别按下列反应方程式中各物质的化学计量数 (ν_B) 和物质的量的变化 (Δn_B) 计算反应进度并作出结论。



反应前 n/mol 10 20 0

反应后 n/mol 10-2.5 20-7.5 5.0

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{N}_2)} \Delta n(\text{N}_2) = \frac{1}{\left(-\frac{1}{2}\right)} \times (-2.5)\text{mol} = 5.0\text{mol}$$

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{H}_2)} \Delta n(\text{H}_2) = \frac{1}{\left(-\frac{3}{2}\right)} \times (-7.5)\text{mol} = 5.0\text{mol}$$

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{NH}_3)} \Delta n(\text{NH}_3) = \frac{1}{1} \times 5.0\text{mol} = 5.0\text{mol}$$



$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{N}_2)} \Delta n(\text{N}_2) = \frac{1}{(-1)} \times (-2.5)\text{mol} = 2.5\text{mol}$$

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{H}_2)} \Delta n(\text{H}_2) = \frac{1}{(-3)} \times (-7.5)\text{mol} = 2.5\text{mol}$$

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{NH}_3)} \Delta n(\text{NH}_3) = \frac{1}{2} \times 5.0\text{mol} = 2.5\text{mol}$$