

高级技工学校教材

无机化学

池雨芮 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/池雨芮主编. —北京: 化学工业出版社,

2005.12

高级技工学校教材

ISBN 7-5025-7983-4

I. 无… II. 池… III. 无机化学-技工学校-教材

IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 146381 号

高级技工学校教材

无 机 化 学

池雨芮 主编

责任编辑: 陈有华

责任校对: 李 林

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

[http:// www. cip. com. cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 13¼ 彩插 1 字数 320 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7983-4

定 价: 22.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

全国化工高级技工教材编审委员会

主 任：毛民海

副主任：孔广友 王黎明 刘 雄 张文兵 苏靖林
曾繁京 律国辉

委 员：毛民海 孔广友 王黎明 刘 雄 张文兵
苏靖林 曾繁京 律国辉 王跃武 王万侠
李文原 胡仲胜 雷 俊 林远昌 李晓阳
韩立君 武嘉陵 简 祁 周仕安 米俊峰
王春湘 黄益群 郑 骏 王 宁 程家树
金跃康 韩 谦 张 荣 马武飏 宋易骏
何迎健 董吉川 郭养安

前 言

《无机化学》是根据劳动和社会保障部颁发的《化学检验专业高级技工教学计划》，由全国化工高级技工教育教学指导委员会化学检验组组织编写的全国化工高级技工教材，该教材可作为各类中高级技能人才培养的参考书，也可作为化工企业工人培训教材使用。

本教材分为 9 章，主要介绍化学平衡、沉淀平衡、配位平衡、电解质溶液的酸碱平衡以及热力学理论的基础知识，介绍了元素周期律、分子结构和晶体结构，介绍了化学检验中常用元素及其化合物的组成、结构、性质、制备和应用，并专门增加了一章综合实验，用以训练、提高和检验学生的实际操作技能。根据高级技工培养的特点，强调理论知识以实用为度，重点掌握基本概念，强化知识的应用。每章前有学习目标，章后有相关的阅读材料、本章小结和习题，有利于开阔学生的视野，提高学生的学习兴趣，让学生学以致用。

本教材是在面向 21 世纪职业教育改革进程中诞生的，是化学检验专业引进和开发的“模块式技能培训”教学模式的专业配套教材，编者在编写过程中力求做到有较高的科学性和先进性，又能适合学生的知识和能力水平，以使学生能够掌握无机化学的基础知识，为后继课程和专业实践学习打下坚实的基础。同时其他专业可以作为学习无机化学知识内容的参考教材使用。

本书由池雨芮主编，董吉川主审。其中池雨芮编写第一、二、三、五章，师玉荣编写第四、六、九章，陈辉编写第七、八章。全书由池雨芮统稿整理。参加本教材审稿及帮助指导工作的有胡仲胜、李文原、金跃康、张荣、盛晓东、贺红举、冯素琴、宁芬英、吴卫东、王庆杰、古丽、王晓玲、陈勇、张怡、吴丽文、杨永红、巫显会、关杰强、黎坤、王波、杨兵、陈本寿、曾祥燕等老师。

本教材在编写过程中得到中国化工教育协会、化学工业出版社、全国化工高级技工教育教学指导委员会的帮助和指导，得到了重庆市化医高级技工学校、上海化工高级技工培训中心、云南省化工高级技工学校、合肥市化工职业技术学校、河南化学工业高级技工学校、广西石化高级技工学校、上海信息技术学校、山西太原工贸学校、陕西工业技术学院、江苏盐城技师学院、新疆职业技师培训学院、山东化工高级技工学校、四川省化工技工学校等学校的大力支持，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，不妥之处，敬请读者和同行批评指正。

编 者

2005 年 9 月

目 录

第一章 气体及热化学基础	1
第一节 气体	1
一、物质的聚集状态	1
二、理想气体状态方程	2
三、气体分压定律	3
第二节 热化学基础	5
一、反应热效应焓变	5
二、热化学方程式	6
三、盖斯定律	6
阅读材料 物质的状态	7
本章小结	8
习题	8
第二章 化学反应速率和化学平衡	10
第一节 化学反应速率	10
第二节 影响化学反应速率的因素	11
一、温度对化学反应速率的影响	11
二、浓度对化学反应速率的影响	12
三、催化剂对化学反应速率的影响	13
四、影响化学反应速率的其他因素	13
第三节 化学平衡	13
一、可逆反应与化学平衡	13
二、化学平衡常数	14
三、化学平衡常数的有关计算	17
第四节 化学平衡移动	17
一、温度对化学平衡的影响	18
二、浓度对化学平衡的影响	18
三、压力对化学平衡的影响	18
四、催化剂与化学平衡	19
五、化学平衡移动原理的应用	19
阅读材料 勒夏特列生平简介	20
本章小结	20
习题	21
第三章 电解质溶液	23
第一节 酸碱质子理论	23
第二节 溶液的酸碱性	24
一、溶液的酸碱性	24

二、溶液 pH 的测定	25
第三节 弱酸弱碱的解离平衡	26
一、一元弱酸弱碱的解离平衡	26
二、多元弱酸的解离平衡	27
第四节 缓冲溶液	28
一、同离子效应	28
二、缓冲溶液	28
第五节 盐类水解	30
一、盐类水解平衡	30
二、盐溶液 pH 的简单计算	32
三、影响盐类水解平衡的因素	33
四、盐类水解的应用	34
第六节 沉淀-溶解平衡	34
一、沉淀-溶解平衡	34
二、溶度积与溶解度	34
三、溶度积规则	36
四、溶度积规则的应用	36
阅读材料 酸碱电子理论简介	39
本章小结	39
习题	41
第四章 电化学	43
第一节 氧化还原反应	43
一、氧化还原反应的基本概念	43
二、氧化还原反应方程式的配平	45
第二节 原电池	47
一、原电池的组成	47
二、原电池的电动势	49
第三节 电解及其应用	49
一、电解原理	49
二、电解的应用	50
第四节 电极电势及其应用	51
一、标准电极电势	51
二、影响电极电势的因素	54
三、电极电势的应用	56
第五节 金属的腐蚀及防护	59
一、金属的腐蚀	59
二、金属的防护	60
阅读材料 化学电源	60
本章小结	62
习题	63
第五章 物质结构和元素周期律	65

第一节 原子核外电子的排布	65
一、原子核外电子的运动状态简介	65
二、原子核外电子的排布原理	67
三、原子核外电子的排布	67
四、原子核外电子排布与元素周期律	68
第二节 元素性质的周期性	70
一、原子半径	70
二、电离能	70
三、电子亲和能	71
四、元素的电负性	71
五、元素的金属性和非金属性	72
六、元素的氧化数	72
第三节 共价键理论	72
一、共价键理论	72
二、共价键的键参数	74
第四节 杂化轨道理论	75
一、杂化轨道理论要点	75
二、杂化轨道类型与分子几何构型的关系	75
第五节 分子结构与晶体结构	76
一、分子间力与分子晶体	76
二、离子键与离子晶体	78
三、金属键与金属晶体	79
四、其他类型的晶体	79
阅读材料 稀土元素的特殊应用	80
本章小结	81
习题	83
第六章 配位化合物	85
第一节 配位化合物概述	85
一、配位化合物的定义和组成	85
二、配位化合物的命名	87
第二节 配位化合物的结构	88
一、配位化合物的化学键	88
二、配位化合物的空间构型	89
第三节 配位化合物的稳定性	89
一、配位平衡和配位化合物的稳定常数	89
二、配位化合物稳定常数的应用	92
第四节 配位化合物的应用	93
一、在分析化学中的应用	93
二、在湿法冶金中的应用	93
三、在生物、医药方面应用	94
四、配位催化	94

阅读材料 人体微量元素的配合作用与解毒剂的解毒机理	94
本章小结	95
习题	96
第七章 重要的非金属元素及其化合物	98
第一节 卤素及其化合物	98
一、卤素的单质	98
二、卤素的化合物	101
三、拟卤素	105
第二节 氧族元素及其化合物	106
一、氧、臭氧、过氧化氢	107
二、硫及其重要化合物	109
三、硒及其重要化合物	117
第三节 氮族元素及其化合物	118
一、氮及其重要化合物	118
二、磷及其重要化合物	122
三、砷及其重要化合物	124
第四节 碳族元素及其化合物	125
一、碳及其重要化合物	126
二、硅及其重要化合物	128
第五节 其他常见的非金属元素及其化合物	130
一、硼及其重要化合物	130
二、稀有气体	132
阅读材料 卤族元素的发现与应用	134
本章小结	136
习题	138
第八章 重要的金属元素及其化合物	141
第一节 碱金属元素及其重要化合物	141
一、钠及其重要化合物	141
二、钾及其重要化合物	144
第二节 碱土金属及其化合物	145
一、镁及其重要化合物	145
二、钙及其重要化合物	146
三、硬水软化和纯水制备	147
第三节 铝、锡、铅及其化合物	148
一、铝及其重要化合物	148
二、锡、铅及其重要化合物	150
第四节 铜、银、锌、镉、汞及其化合物	153
一、铜及其重要化合物	153
二、银及其重要化合物	155
三、锌、镉、汞及其重要化合物	157
第五节 铬、锰、铁、钴、镍及其化合物	160

一、铬及其化合物·····	160
二、锰及其化合物·····	164
三、铁、钴、镍及其化合物·····	166
第六节 其他常见的金属元素及其化合物·····	171
一、钛及其重要化合物·····	171
二、钒及其重要化合物·····	172
三、锑、铋及其重要化合物·····	173
阅读材料 铝的发现及应用·····	174
本章小结·····	175
习题·····	177
第九章 综合实验·····	180
实验一 化学反应速率与化学平衡·····	180
实验二 盐的水解和沉淀-溶解平衡·····	181
实验三 纯水的制备·····	183
实验四 氧化还原与电化学·····	185
实验五 配位化合物的形成和性质·····	187
实验六 阳离子混合液中几种常见离子的分离和鉴定·····	188
实验七 用废电池的锌皮制备硫酸锌·····	190
实验八 废银盐中银的回收·····	192
实验九 给定阳离子范围未知混合液分析(设计实验)·····	193
实验十 由废铝箔、铝制饮料罐制备硫酸铝(设计实验)·····	193
附录·····	194
附录一 弱酸弱碱在水中的解离常数·····	194
附录二 难溶电解质的溶度积常数·····	195
附录三 标准电极电势表(298.15K)·····	196
附录四 配位化合物的稳定常数·····	199
参考文献·····	200

第一章 气体及热化学基础

学习目标

1. 了解物质的聚集状态，化学反应热与焓变的基本概念。
2. 理解理想气体状态方程式和气体分压定律。
3. 掌握热化学方程式、盖斯定律和标准生成焓。

第一节 气 体

一、物质的聚集状态

在一定温度和压力下，物质总是以一定的聚集状态存在。最常见的是气态、液态和固态，这就是我们平常所说的物质的“三态”。一般说来，同一种物质可以以固态、液态、气态等多种形态存在，物质的状态不同，其特性就不同。在一定条件下，物质总是以一定的聚集状态参加化学反应的。物质的聚集状态对其化学反应是有重要影响的。对于给定的反应，由于物质的状态不同，反应的速率和反应的能量关系也有所不同，反应的条件也会有所不同。

气体的特征是具有扩散性和压缩性。将气体引入任何大小的容器中，由于气体分子的间距大，分子间引力小，分子在作无规则地运动，因而气体总是能自动地扩散充满整个容器。因此，气体没有一定的体积和形状，同时气体的体积还受到温度、压强和气体的量的影响。通常一定量的气体所处状态可以用压力、体积、温度来描述。

液体的分子间距介于气体和固体之间，比较接近于固体，分子间的作用力比固体小，具有流动性。液体没有一定的形状，但有一定的体积。此外，在液体的表面上，液体的分子不断地在蒸发。

固体分子间的距离很小，它们之间的作用力很大，绝大多数分子只能在各自的平衡位置附近做无规则的振动。因此，固体有一定的体积，有一定的形状。固体分晶体和非晶体两类。晶体的分子排列有规律，非晶体的分子排列无规律。

同一种物质的“三态”在一定条件下是可以相互转化的。一般将气体冷却到一定的温度，就可以转化为液体，将液体的温度降低到一定程度，也可转化为固体。反之，将温度逐步升高，固体也可以转化为液体或气体。比如说水的转化，当温度较低时，水分子具有的平均动能比较小，水分子之间由于靠得很近，相互吸引结合成固定排列的紧密聚集状态，形成结晶体，就是固体的冰。不断升高温度，水分子的平均动能不断加大，到温度达到 0°C 时，分子之间的吸引力不再能保持各水分子的固定排列，就变为各分子可以不固定

地任意活动的紧密聚集状态，这时就表现为冰的融化，转化成液体的水。在液体状态下，水分子之间仍然靠得很近，邻近的分子之间的吸引力仍然很强，保持着紧密的聚集状态。常压下，当温度升高到 100°C 时，水分子的平均动能大到分子之间的吸引力不再能把他们聚集在一起时，各水分子就飞散开来，这时就表现为水的沸腾，转化为水蒸气。

二、理想气体状态方程

一般气体，在密度不太高、压强不太大（与大气压比较）和温度不太低（与室温比较）的实验范围内，遵守玻义耳定律、盖-吕萨克和查理定律。应该指出，对不同气体来说，这三条定律的适用范围是不同的，不易液化的气体，例如氮气、氢气等适用的范围比较大，而氨气的适用范围就要小得多。实际上在任何情况下都服从上述三条理论定律的气体是没有的。我们把实际气体理想化，提出理想气体的概念，认为理想气体能无条件地服从这三条定律。在这种情况下，理想气体的状态函数 p 、 V 、 T 之间的关系即是理想气体的状态方程。

1. 理想气体状态方程

当物质的量为 $n\text{mol}$ 的理想气体处于平衡态时，它的状态方程就是

$$pV = nRT$$

式中 p ——压强，Pa；

V ——体积， m^3 ；

T ——气体的热力学温度，K。

这个方程就是理想气体的状态方程，只有理想气体才完全遵守这个关系式。而对于真实气体，在常温常压下一般可用理想气体状态方程进行计算。但在一些特殊条件下，如低温或高压时，理想气体状态方程必须进行修正后才能使用。

方程中的 R 是摩尔气体常数，它是由实验测得的。将具有一定物质的量的气体的三个状态量，即压强、体积和温度代入上面的方程就可以求出摩尔气体常数。

这里我们用理论值推导摩尔气体常数。在标准状况下，即 273.15K 、 101.325kPa 时， 1mol 气体占有的体积是 $22.4 \times 10^{-3}\text{m}^3$ 。将上述数据代入方程中

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{101.325\text{kPa} \times 22.4 \times 10^{-3}\text{m}^3}{1\text{mol} \times 273.15\text{K}} = 8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

8.314 就是摩尔气体常数的理论值。只要真实气体的压强越小，温度越高就越接近摩尔气体常数的理论值。要注意摩尔气体常数的单位，以后的热力学内容中要用到摩尔气体常数。

2. 理想气体状态方程的应用

(1) 计算 p 、 V 、 T 、 n 的任意物理量 当真实气体温度不太高，压力不太大时，可看作是理想气体，代入理想气体状态方程 $pV = nRT$ 即可求得其中任意物理量。

(2) 确定气体的摩尔质量 理想气体状态方程可改写成

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

由此可以得到

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

其中 $m(\text{kg})$ 是摩尔质量为 $M(\text{kg}/\text{mol})$ 的某种理想气体的质量， R 为对任何气体都适用的恒量——摩尔气体常数， $R = 8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

(3) 计算气体的密度 根据密度的定义 $\rho = \frac{m}{V}$, 可以从理想气体方程式中推导出密度的计算公式

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

【例 1-1】 当温度为 15°C , 压力为 $2.53 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 在 200 dm^3 容器中能容纳多少摩尔的 CO_2 气体?

解 已知 $V = 200 \text{ dm}^3 = 200 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $T = 288 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$, $p = 2.53 \times 10^5 \text{ Pa}$

根据

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{2.53 \times 10^5 \text{ Pa} \times 200 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times 288 \text{ K}} \\ = 21.1 \text{ mol}$$

答: 在 200 dm^3 容器中能容纳 21.1 mol 的 CO_2 气体。

【例 1-2】 某气体在 293 K 和 $9.97 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时占有体积 0.19 dm^3 , 质量为 0.132 g 。试求该气体的相对分子质量, 并指出它可能是何种气体。

解 已知 $V = 0.19 \text{ dm}^3 = 0.19 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $T = 293 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$, $p = 9.97 \times 10^4 \text{ Pa}$, $m = 0.132 \text{ g}$

根据理想气体状态方程式可得

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.132 \text{ g} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times 293 \text{ K}}{9.97 \times 10^4 \text{ Pa} \times 0.19 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \\ = 16.975 \text{ g/mol}$$

故该气体的相对分子质量为 17, 它可能是 NH_3 。

三、气体分压定律

1. 总压与分压

我们知道, 空气主要是由氧气和氮气组成的混合气体, 所以空气的压力 (大气压) 实际上是由氧气和氮气共同作出的贡献, 因此大气压就是空气的总压, 它等于氧气和氮气分别产生的那一部分压力之和, 而氧气和氮气所产生的那部分压力, 分别叫做空气中氧气和氮气的分压。

从上述例子我们得到分压的定义: 在一定温度下, 某组分气体单独占据与混合气体相同体积时, 对容器所产生的压力, 叫该组分气体的分压力, 简称分压。

显然, 混合气体的总压 $p_{\text{总}}$ 应等于各组分气体的分压 p_i 之和, 即

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i$$

在通常情况下, 可以把混合气体看作是理想气体, 则混合气体中的每一种气体都分别遵守理想气体状态方程式。

2. 分压定律

1807 年, 英国化学家道尔顿提出了混合气体的分压定律: 混合气体的总压等于各组分气体的分压之和; 混合气体中某组分气体 B 的分压与它在混合气体中的物质的量分数 x_B 成正比。

其数学表达式为

$$p_B = x_B p_{\text{总}}$$

在生产和科学实验中, 我们常用到压力分数和体积分数的概念, 显然, 对于在相同条

件下的混合气体有

$$\frac{p_B}{p_{\text{总}}} = \frac{V_B}{V_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}}$$

3. 分压定律的应用

在化工生产中，我们遇到的气体几乎都是混合气体，分压定律的应用非常广泛，下面举例说明。

【例 1-3】 在温度为 298K 时，将 17g 的氨气、48g 的氧气和 14g 的氮气装入一个体积为 5dm³ 的密闭容器中，计算：

- (1) 混合气体的总压；
- (2) 混合气体中各组分的分压。

解 已知 $T = 298\text{K}$, $m(\text{NH}_3) = 17\text{g}$, $m(\text{O}_2) = 48\text{g}$, $m(\text{N}_2) = 14\text{g}$, $V = 5\text{dm}^3 = 5 \times 10^{-3}\text{m}^3$, $R = 8.314\text{Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

(1) 根据
$$n = \frac{m}{M}$$

故
$$n(\text{NH}_3) = \frac{17\text{g}}{17\text{g/mol}} = 1.0\text{mol}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{48\text{g}}{32\text{g/mol}} = 1.5\text{mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{14\text{g}}{28\text{g/mol}} = 0.5\text{mol}$$

所以
$$n_{\text{总}} = 1.0\text{mol} + 1.5\text{mol} + 0.5\text{mol} = 3.0\text{mol}$$

根据
$$p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT$$

$$p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{V} = \frac{3.0\text{mol} \times 8.314\text{Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 298\text{K}}{5 \times 10^{-3}\text{m}^3}$$

$$= 1.49 \times 10^6 \text{Pa}$$

(2) 根据
$$p_B = x_B p_{\text{总}}$$

混合气体中各组分的分压分别是：

$$p(\text{NH}_3) = x(\text{NH}_3) p_{\text{总}} = 1.49 \times 10^6 \text{Pa} \times \frac{1.0}{1.0 + 1.5 + 0.5} = 4.97 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$p(\text{O}_2) = x(\text{O}_2) p_{\text{总}} = 1.49 \times 10^6 \text{Pa} \times \frac{1.5}{1.0 + 1.5 + 0.5} = 7.45 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$p(\text{N}_2) = x(\text{N}_2) p_{\text{总}} = 1.49 \times 10^6 \text{Pa} \times \frac{0.5}{1.0 + 1.5 + 0.5} = 2.48 \times 10^5 \text{Pa}$$

【例 1-4】 有一煤气罐容积为 100L，27℃ 时压力为 500kPa，经气体分析，煤气中含 CO 的体积分数是 0.6，H₂ 的体积分数是 0.1，其余气体的体积分数为 0.3，求此储罐中 CO、H₂ 的物质的量。

解 已知 $V = 100\text{L} = 0.1\text{m}^3$, $p_{\text{总}} = 500\text{kPa} = 5.0 \times 10^5 \text{Pa}$, $T = 300\text{K}$

根据
$$p_{\text{总}} V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT$$

$$n_{\text{总}} = \frac{p_{\text{总}} V_{\text{总}}}{RT} = \frac{5.0 \times 10^5 \text{Pa} \times 0.1\text{m}^3}{8.314\text{Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 300\text{K}}$$

$$= 20.1\text{mol}$$

又根据
$$\frac{n_B}{n_{\text{总}}} = \frac{V_B}{V_{\text{总}}}$$

储罐中 CO 、 H_2 的物质的量分别是

$$n(\text{CO}) = 20.1 \text{ mol} \times 0.6 = 12.1 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 20.1 \text{ mol} \times 0.1 = 2.01 \text{ mol}$$

第二节 热化学基础

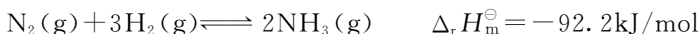
一、反应热效应焓变

化学反应中常常伴随着能量的变化。例如有的反应是放热的，而有的反应是吸热的。如化学反应时，系统不做非体积功，那么当反应终了（终态）的温度与反应初始（始态）时的温度相同时，系统所吸收或放出的热量，称为该反应的热效应。反应热效应一般由实验测定，也可以通过计算求得。如果反应是在恒容（密闭容器）条件下进行的，其反应热效应称为恒容热效应；如果反应是在恒压（敞口容器）条件下进行的，其反应热效应称为恒压热效应。恒压摩尔反应热效应等于摩尔反应焓变。

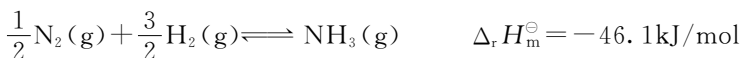
1. 标准摩尔反应焓变

标准摩尔反应焓变用符号 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 表示，它表示反应系统中各物质都处于标准态，即：规定气体的标准态是各气体分压 p 为 101.325kPa ，且所有气体都具有理想气体的性质；溶液的标准态是指该溶液的浓度 $c=1\text{mol/L}$ ；液体或固体的标准态是 101.325kPa 下的纯液体或固体；反应系统的始态和终态的温度都为 298.15K 。在没有标明温度时，一般也是指温度为 298.15K 。

值得注意的是 $\Delta_r H_m^\ominus$ 必须与具体的反应方程式联系起来才有准确的含义。如合成氨的反应方程式为



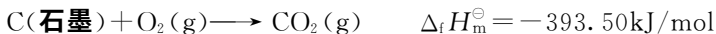
如合成氨的反应方程式写为：



所以反应方程式的写法不同，其 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的值也不同。

2. 标准摩尔生成焓（生成热）

规定在热力学标准条件下，由指定的稳定单质生成 1mol 纯物质的反应焓变称为该物质的标准摩尔生成焓，简称生成焓或生成热。以符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示，例如：



分别表示液态 H_2O 和 CO_2 气体的标准摩尔生成焓为 -285.83kJ/mol 和 -393.50kJ/mol ，也分别表示生成 1mol 水和 1mol 二氧化碳气体时放出的热量为 285.83kJ 和 393.50kJ 。

某些元素有几种结构不同的单质，如碳有金刚石和石墨两种，其中石墨为稳定单质。按照生成热定义，稳定单质的标准摩尔生成热等于零。所以规定石墨的标准摩尔生成热等于零后，那么金刚石的标准摩尔生成热就不等于零。

各种化合物的生成热在化学手册中可以查到，利用这些生成热可以计算一般化学反应的反应热。

一般地，对于任一反应



反应的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 可按下式进行计算:

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

或表示为

$$\Delta_r H_m^\ominus = c\Delta_f H_m^\ominus(C) + d\Delta_f H_m^\ominus(D) - a\Delta_f H_m^\ominus(A) - b\Delta_f H_m^\ominus(B)$$

【例 1-5】 计算下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$:



解 查表得

$$\Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5OH, l) = -277.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g) + 3 \times \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) + (-1) \times \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5OH, l) + (-3) \times \\ &\quad \Delta_f H_m^\ominus(O_2, g) \\ &= 2 \times (-393.5) + 3 \times (-285.8) + (-1) \times (-277.7) + (-3) \times 0 \\ &= -1366.8 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

二、热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式。

书写为热化学方程式通常要注意以下几点:

① 要注明反应的条件——温度和压力 (常温、常压也可以略去)。

② 要在反应式中注明各物质的聚集状态。物质的聚集状态不同, 其热效应的数值就不同。通常用 “s” 表示固态, “l” 表示液态, “g” 表示气态。

如: $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \quad \Delta_r H_m^\ominus = -483.8 \text{ kJ/mol}$

$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \quad \Delta_r H_m^\ominus = -571.6 \text{ kJ/mol}$

③ 要写出反应的热效应。通常吸热反应用符号 “+”, 放热反应用 “-”。

如: $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \quad \Delta_r H_m^\ominus = -483.8 \text{ kJ/mol}$

$HgO(s) \longrightarrow Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad \Delta_r H_m^\ominus = 90.75 \text{ kJ/mol}$

一个反应, 其正反应与逆反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 绝对值相同, 但符号相反。

④ 热化学方程式中的化学计量系数可以是整数, 也可以是分数。因为热化学方程式中的化学计量系数只代表物质的量, 而不代表单个的分子。同一反应方程式, 以不同的计量系数表示时, 热效应的数值不同。

如: $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \quad \Delta_r H_m^\ominus = -483.8 \text{ kJ/mol}$

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \quad \Delta_r H_m^\ominus = -241.9 \text{ kJ/mol}$

三、盖斯定律

1. 盖斯定律

1840 年, 瑞士化学家盖斯经过大量的实验总结出一条规律: 化学反应不论是一步完成, 还是多步完成, 其热效应都是相同的。换言之, 化学反应的热效应, 只决定于反应物的始态和生成物的终态, 而与反应的途径无关。

2. 盖斯定律的应用

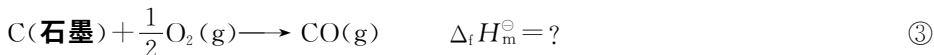
(1) 计算一些难以测定的化合物的生成热 例如, 碳燃烧时有两种产物, 即 CO 和 CO₂, CO₂ 的生成热容易直接测定, 而 CO 的生成热却很难直接测定。这是因为碳燃烧时

不可能完全生成 CO。通过盖斯定律可间接计算出 CO 的生成热。计算过程如下

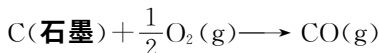
已知 298K 时, 反应



求反应



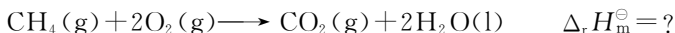
解 由于反应①可以看作是反应②+反应③, 根据盖斯定律, 反应



$$\Delta_f H_m^\ominus = -393.50 \text{ kJ/mol} - (-282.99 \text{ kJ/mol}) = -110.51 \text{ kJ/mol}$$

(2) 计算物质的燃烧热 在标准态下, 1mol 物质完全燃烧时放出的热量称为该物质的标准摩尔燃烧热 (或燃烧焓)。

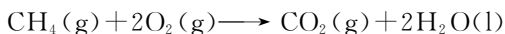
【例 1-6】 求甲烷的标准燃烧热。



解 上述反应可以分为下列几步进行



可以看出: ①+②+2×③得



根据盖斯定律可得 $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus + \Delta_r H_m^\ominus + 2 \times \Delta_r H_m^\ominus$

其中

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) = -74.81 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

代入以上数据就可计算出甲烷的标准摩尔燃烧热为 -890.3 kJ/mol 。

阅读材料

物质的状态

人类生存的世界, 是一个物质的世界。过去, 人们只知道物质有三态, 即气态、液态和固态。20 世纪中期, 科学家确认物质有第四态, 即等离子体态。把气态物质施以高温、电磁场、放电、高能磁场、热核反应等作用下, 气态物质的原子将进一步离解成自由电子和正离子, 它们的电荷相反而数量相等, 科学家把它称为等离子体。日光灯管中的气体, 霓虹灯中的氩、氖, 它们经过放电后即成为等离子体。电焊弧光的周围也有等离子体, 太阳就是一个灼热的等离子体火球, 地球上方的电离层受太阳辐射, 也是由等离子体组成的, 远距离无线电通讯就是靠这个电离层。1995 年, 美国标准技术研究院和美国科罗拉多大学的科学家组成的联合研究小组, 首次创造出物质的第五态, 即“玻色-爱因斯坦凝聚态”。为此, 2001 年度诺贝尔物理学奖授予了负责这项研究的三位科学家。所谓“玻色-爱因斯坦凝聚”, 是玻色和爱因斯坦在 70 年前预言的一种新物态。这里的“凝聚”与日常生活中的凝聚不同, 它表示原来不同状态的原子突然“凝聚”到同一状态。玻色-爱因斯坦凝聚态物质由成千上万个具有单一量子态的全同粒子的集合, 其行为像一个超级大原子, 由玻色子构成。这一物质形态具有的奇特性质, 在芯片技术、精密测量和纳米技术等领域都有美好的应用前景。2004 年 1 月 29 日, 又是这个联合研究小组宣布, 他们创造出物质的第六种形态—费米子凝聚态, 专家们认为, 这一成果为人类认识物质世界打开了又一

扇大门，据称这一结果有助于下一代超导体的诞生。科学家们认为，下一代导体技术可在电能输送、超导磁悬浮列车、超导计算机、地球物理勘探、生物磁学以及高能物理研究等众多领域发挥所长。

大千世界还有多少不同形态的物质？它们能构成何其繁杂的物质存在形式？更多的未知数仍然留在人们面前。

本章小结

一、基本概念

物质的聚集状态，总压，分压，标准摩尔反应焓变，标准摩尔生成焓（生成热），热化学方程式，标准摩尔燃烧热（或燃烧焓），盖斯定律。

二、基本公式

1. 理想气体状态方程式

$$pV = nRT \quad pV = \frac{m}{M}RT \quad \rho = \frac{pM}{RT}$$

2. 气体分压定律表达式

$$p_B = x_B p_{\text{总}}$$

对于在相同条件下的混合气体有

$$\frac{p_B}{p_{\text{总}}} = \frac{V_B}{V_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}}$$

3. 反应的热效应的计算式

对于任一反应



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

习 题

1. 2mol/L 的 H_2SO_4 溶液 10L 与足量锌发生反应，在压力为 100kPa 和 300K 时，能制得多少体积的氢气？

2. 氧气瓶的容量为 0.06m^3 ，初始时瓶上压力表的读数为 2.5MPa，因阀门泄漏，后来发现压力表的读数变为 2.0MPa。若氧气的温度维持 27°C 不变，当地大气压力为 100kPa (750mmHg)，求（1）初始时瓶内氧气的质量；（2）泄漏的氧气质量。

3. 有一充满气体的容器，容积压力表的读数为 0.2452MPa，温度计读数为 40°C ，当地大气压为 0.1MPa。求标准状态下容器内气体的体积。

4. 在 27°C 时，500kPa 下，取 10L 混合气体进行分析，各气体的体积分数为： CO_2 是 0.6， H_2 是 0.3，其余气体的体积分数为 0.1，求混合气体中

（1） CO_2 和 H_2 的分压；

（2） CO_2 和 H_2 的物质的量。

5. 用锌与盐酸反应制备氢气： $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$ ，如果在 25°C 时用排水法收集氢气，总压为 98.6kPa（已知 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.17kPa），体积为 $5.0 \times 10^{-3}\text{m}^3$ 。求：

（1）试样中氢的分压是多少？

（2）收集到的氢气的质量是多少？