

无机化学与化学分析

主 编 颜秀茹
副主编 肖新亮
编 者 杨宏孝 凌 芝 高铁男
侯文祥 崔建中



天津大学出版社

Tianjin University Press

前 言

随着我国高等教育改革的不断深入,根据 21 世纪科学技术和化学科学发展对化学、化工人才提出的新要求,“天津大学国家工科化学基础课程教学示范基地”积极开展并完成了原国家教委的《面向 21 世纪化学课程改革的研究与实践》、《21 世纪应用化学专业教学内容和课程体系改革研究》等教改项目的研究。根据基础化学在化工类工程技术人才培养计划中的地位和作用,课程改革着眼于整体优化,打破原有课程的界限,避免重复,适当减少学时,使课程内容更为精练。为此我系开出的第一门化学课为工科化学基础,其内容包括原无机化学和化学分析。本教材正是在以上认识和工作的基础上,将原来的无机化学和化学分析两门课程的基本内容进行筛选、融合,使之成为一本新的《无机化学与化学分析》教材。其结果不仅加强了无机化学与化学分析的有机联系,而且避免了重复,精简了学时,减轻了学生负担,为学生的全面发展留出空间。

本书由化学反应原理、物质结构、元素化学、化学分析,无机合成和分离,无机化学与生态环境等 5 部分组成,全书共分 15 章。由颜秀茹教授担任主编、肖新亮教授任副主编,杨宏孝教授参与了全书策划、修改和定稿工作。各章执笔人分别是:天津大学的杨宏孝教授(第 1 章)、颜秀茹教授(第 2 章)、肖新亮教授(第 3 章)、凌芝教授(第 4 章)、侯文祥副教授(第 5 章)、崔建中教授(第 6 章),还有天津理工大学的高铁男教授(第 7 章)。

本书中加有※号者为需要讲授熵变、自由能变才能理解的内容或完成的思考题、习题,在某些章节中此类内容有时不便于用※号表示,则用方框划出。上角星号 * 者为扩大知识面的内容或思考题及习题。

尽管我们尽了力,但限于编者水平,加之时间紧迫,难免有错误和不当之处,敬请使用本书的教师和同学提出宝贵意见。

编者

颜秀茹 肖新亮 于津大园

内容提要

本书为“天津大学国家工科化学基础课程教学示范基地”教学改革的研究成果,是按新课程体系编写的教材之一,属天津大学“十五”教材建设规划精品教材项目之列。

该书以无机化学和化学分析的基本理论、基本概念、基本知识为教材的基本内容,力求反映化学学科发展和科学进步的新成就,构建教材体系。

全书共 15 章,主要包括化学基本理论、元素化学、化学分析的内容,另外还有无机合成与分离、无机化学与生态环境等内容。

本书可供高等学校化工、材料、冶金、轻工、纺织、环境、食品、药学等有关专业作为基础化学教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学与化学分析 赖秀茹主编 天津:天津大学出版社, 2004.12
(2004 年 12 月第 1 次印刷)

ISBN 7-304-02411-9

I 无 Ⅱ 赖 Ⅲ 无 ② 化学分析
IV 无

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 123456 号

出版发行 天津大学出版社
出版人 杨风和
地址 天津市卫津路 94 号天津大学内(邮编 300072)
网址 <http://www.tjup.com>
电话 发行部 022-27403678 邮购部 022-27403679
印刷 天津市宝坻区第二印刷厂
经销 全国各地新华书店
开本 787mm×1092mm
印张 16
字数 350 千字
版次 2004 年 12 月第 1 版
印次 2004 年 12 月第 1 次
印数 1000 册
定价 35.00 元

灶 △ 燥 △ 燥 灶 △ 燥 △ 燥

目 录

| | |
|-----------------------------|---------|
| 第 1 章 化学反应方向 | (1) |
| 1.1 化学中的计量 | (1) |
| 1.2 化学反应热和反应焓变 | (7) |
| * 1.3 化学反应的方向和吉布斯自由能变 | (15) |
| 第 2 章 化学反应速率和程度、限度 | (18) |
| 2.1 化学反应速率 | (18) |
| 2.2 化学反应的程度与限度 | (24) |
| 2.3 化学平衡的移动 | (28) |
| 第 3 章 电解质溶液中的化学反应 | (33) |
| 3.1 水的解离反应 | (33) |
| 3.2 弱电解质的解离反应 | (35) |
| 3.3 同离子效应与缓冲溶液 | (39) |
| 3.4 盐类的水解反应 | (43) |
| 3.5 沉淀反应 | (47) |
| 第 4 章 氧化还原反应 | (51) |
| 4.1 氧化还原反应方程式的配平 | (51) |
| 4.2 电极电势 | (57) |
| 4.3 电极电势的应用 | (63) |
| 4.4 元素电势图及其应用 | (67) |
| 第 5 章 原子结构与元素性质周期性 | (71) |
| 5.1 原子结构的经典概念 | (71) |
| 5.2 原子结构的近代概念 | (75) |
| 5.3 原子中电子的分布 | (81) |
| 5.4 原子性质的周期性 | (85) |
| 第 6 章 分子的结构与性质 | (91) |
| 6.1 键参数 | (91) |
| 6.2 价键理论 | (95) |
| 6.3 分子的几何构型 | (99) |
| 6.4 分子轨道理论 | (103) |
| 6.5 分子间力和氢键 | (107) |
| 第 7 章 固体的结构与性质 | (111) |
| 7.1 晶体和非晶体 | (111) |

| | | |
|-------|--------------------|------|
| 苑圃 | 离子晶体及其性质 | (员怨) |
| 苑蕨 | 原子晶体和分子晶体 | (员蒙) |
| 苑源 | 金属晶体 | (员圆) |
| 苑缘 | 混合型晶体和晶体的缺陷 | (员蒙) |
| 苑远 | 离子极化对物质性质的影响 | (员蒙) |
| 苑苑 | 固体的物性 | (员猿) |
| 第 愿章 | 配位化合物 | (员怨) |
| 愿员 | 配合物的组成和命名 | (员怨) |
| 愿圆 | 配合物的化学键理论 | (员猿) |
| 愿猿 | 配位平衡及稳定常数的应用 | (员圆) |
| 愿源 | 配合物的分类和制备 | (员远) |
| 愿缘 | 配位化学应用简介 | (员园) |
| 第 怨章 | 泽区元素 | (员苑) |
| 怨员 | 元素概论 | (员苑) |
| 怨圆 | 氢 | (圆圆) |
| 怨猿 | 泽区元素 | (圆苑) |
| 第 员园章 | 责区元素(一) | (圆缘) |
| 员园员 | 责区元素概述 | (圆缘) |
| 员园圆 | 稀有气体 | (圆缘) |
| 员园猿 | 卤族元素 | (圆苑) |
| 员园源 | 氧族元素 | (圆苑) |
| 第 员员章 | 责区元素(二) | (圆缘) |
| 员员员 | 氮族元素 | (圆缘) |
| 员员圆 | 碳族元素 | (圆蒙) |
| 员员猿 | 硼族元素 | (圆苑) |
| 员员源 | 对角关系 | (圆圆) |
| 第 员圆章 | 漑区元素 | (圆苑) |
| 员圆员 | 漑区元素的通性 | (圆苑) |
| 员圆圆 | 钛族、钒族元素 | (圆蒙) |
| 员圆猿 | 铬族元素 | (圆蒙) |
| 员圆源 | 锰族元素 | (圆圆) |
| 员圆缘 | 铁系和铂系元素 | (圆猿) |
| 员圆远 | 铜族元素 | (圆蒙) |
| 员圆苑 | 锌族元素 | (猿蒙) |
| 员圆愿 | 常见阳离子的定性化学分析 | (猿圆) |
| 第 员猿章 | 枣区元素 | (猿蒙) |
| 员猿员 | 镧系和铀系元素概述 | (猿蒙) |

| | | |
|---------|-----------------------------|------|
| 员猿园 | 稀土元素 | (猿园) |
| * 员猿猿 | 核反应和超铀元素的合成 | (猿猿) |
| 第 员源章 | 定量分析化学概论 | (猿源) |
| 员源员 | 分析化学的任务和作用 | (猿源) |
| 员源圆 | 分析方法的分类 | (猿源) |
| 员源猿 | 定量分析的一般步骤 | (猿员) |
| 员源源 | 定量分析中的误差和数据处理 | (猿圆) |
| 第 员缘章 | 滴定分析法 | (猿缘) |
| 员缘员 | 滴定分析法概述 | (猿缘) |
| 员缘圆 | 酸碱滴定法 | (猿缘) |
| 员缘猿 | 配位滴定法 | (猿远) |
| 员缘源 | 氧化还原滴定法 | (猿远) |
| 员缘缘 | 沉淀滴定法 | (猿愿) |
| 第 员远章 | 重量分析法 | (猿源) |
| 员远员 | 重量分析法概述 | (猿源) |
| 员远圆 | 影响沉淀溶解度的其他因素 | (猿源) |
| 员远猿 | 沉淀的形成与沉淀条件 | (猿缘) |
| 员远源 | 影响沉淀纯度的因素 | (猿远) |
| 员远缘 | 重量分析结果的计算 | (猿愿) |
| * 第 员苑章 | 无机物合成与分离 | (源员) |
| 员苑员 | 合成方法 | (源员) |
| 员苑圆 | 分离方法 | (源源) |
| 第 员愿章 | 无机化学与生态环境 | (源源) |
| 员愿员 | 生命必需元素及其生物功能 | (源源) |
| 员愿圆 | 生物无机化学在医疗上的应用 | (源远) |
| 员愿猿 | 环境污染及其防治 | (源远) |
| 员愿源 | 化学工业“三废”治理 | (源源) |
| 员愿缘 | 绿色化学(即绿色化学) | (源远) |
| 附录 员 | 杂制和我国法定计量单位及国家标准 | (源员) |
| 附录 圆 | 一些基本的物理常数 | (源圆) |
| 附录 猿 | 标准热力学数据(圆愿缘缘缘, 员愿缘缘缘) | (源猿) |
| 附录 源 | 解离常数(圆愿缘缘缘) | (源缘) |
| 附录 缘 | 溶度积常数(圆愿缘缘缘) | (源远) |
| 附录 远 | 标准电极电势(圆愿缘缘缘) | (源愿) |
| 附录 苑 | 常见阴、阳离子的主要鉴别方法 | (源员) |

| | |
|--------------------------|-------|
| 附录 愿 金属配合物的累积稳定常数 | (源 愿) |
| 附录 怨 一些金属离子的 遑(配)值 | (源 怨) |
| 附录 员 一些化合物的相对分子质量 | (源 员) |
| 元素周期表 | (源 圆) |

第 1 章 化学反应方向

1.1 化学中的计量

化学是研究物质的组成、结构、性质及化学反应的科学。化学工作中往往要测定或计算物质的质量、溶液的浓度、反应热、反应的温度以及气体的压力和体积等。为此,首先必须牢固掌握化学中常用量和单位以及有关定律。

1.1.1 相对原子质量和相对分子质量

元素是具有相同质子数的一类单核粒子的总称。具有确定质子数和中子数的单核粒子称为核素。质子数相等而中子数不等的同一种元素的原子互称为同位素。自然界中单同位素元素(即该元素只有一种同位素)如 ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{32}S 、 ^{35}Cl 、 ^{39}K 、 ^{40}Ca 、 ^{79}Br 、 ^{100}Mo 、 ^{199}Au 、 ^{209}Bi 等占少数,多同位素元素占多数。例如氧就有 3 种同位素: ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O , 它们在自然界的丰度分别为 99.76%、0.04% 和 0.20%, 根据其 3 种同位素的丰度和原子质量可以求得氧元素的平均原子质量。

相对原子质量(A_r)被定义为元素的平均原子质量与核素 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 之比,以前被称为原子量。例如:

$$A_r(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{m(^{12}\text{C})/12}$$

$$A_r(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{m(^{12}\text{C})/12}$$

相对分子质量(M_r)被定义为物质的分子或特定单元的平均质量与核素 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 之比,以前被称为分子量。例如:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(^{12}\text{C})/12}$$

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(^{12}\text{C})/12}$$

1.1.2 物质的量及其单位

“物质的量”(符号为 n)是用于计量指定的微观基本单元(如分子、原子、离子、电子等微观粒子或其特定组合)的一个物理量(符号为 n),其单位名称为摩[尔](符号为 mol)。摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与 ^{12}C 的原子数目相等。 ^{12}C 所含的碳原子数目(约 6.02×10^{23} 个)称为阿伏加德罗常数(N_A)。因此,如果某物质系统中所含的基本单元的数目为 n 时,则该物

① 粗略计算相对分子质量时,相对原子质量只需取至小数点后两位数即可。

质系统的“物质的量”即为 n 。例如： $n(\text{H}_2)$ 表示有 n 个氢分子； $n(\text{C})$ 表示有 n 个碳原子； $n(\text{Na}^+)$ 表示有 n 个钠离子； $n(\text{H}_2\text{O})$ 表示有 n 个 (H_2O 的) 特定组合体，其中含有 n 个氢分子和 n 个氧分子。可见在使用摩尔这个单位时，一定要指明基本单元 (以化学式表示)，否则示意不明。例如，若笼统说“ n 摩尔氢”就难以断定是指 n 摩尔氢分子还是指 n 摩尔氢原子或氢离子。

在混合物中， B 的物质的量 (n_B) 与混合物的物质的量 (n) 之比，称为 B 的物质的量分数 (x_B)，又称 B 的摩尔分数。例如在含有 n_1 和 n_2 的混合气体中， x_1 和 x_2 的摩尔分数分别为

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

摩尔质量和气体摩尔体积

摩尔质量

摩尔质量 (M) 被定义为某物质的质量 (m) 除以该物质的物质的量 (n)：

$$M = \frac{m}{n}$$

M 的单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。例如， $M(\text{H}_2)$ 的质量近似为 $2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M(\text{O}_2)$ 的摩尔质量即为 $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可见分子的摩尔质量 (M) 与分子的相对分子质量 (A_r) 的关系为

$$M = A_r \cdot m(\text{H})$$

气体摩尔体积

气体摩尔体积 (V_m) 被定义为某气体物质的体积 (V) 除以该气体物质的量 (n)：

$$V_m = \frac{V}{n}$$

例如，在标准状况 (0°C 及 101.325 kPa) 下，任何理想气体的摩尔体积为

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{pV}{n} = \frac{RT}{p} \approx \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}}{101.325 \text{ kPa}} \approx 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

物质的量浓度

物质的量浓度 (c) 被定义为混合物 (主要指气体混合物或溶液) 中某物质 B 的物质的量 (n_B) 除以混合物的体积 (V)：

$$c = \frac{n_B}{V}$$

对溶液来说，亦即 c 表示溶液中所含溶质 B 的物质的量，其单位名称为摩尔 [尔] 每升，单位符号为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。例如，若 $c(\text{H}_2\text{O})$ 的 H_2O 溶液中含有 n 摩尔的 H_2O ，其浓度可表示为

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n}{V}$$

物质的量浓度可简称为浓度。

理想气体的计量

理想气体状态方程

实际工作中,一定温度下气体的计量常用气体的压力或体积进行计量。当压力不太高、温度不太低的情况下,气体分子间的距离大,分子本身的体积和分子间的作用力均可忽略,气体的压力、体积、温度以及物质的量之间的关系可近似用理想气体状态方程来描述:

麦克斯韦

(理想)

式中: p 为气体的压力,单位为帕(Pa); V 为气体的体积,单位为立方米(m^3); n 为气体的物质的量,单位为摩(mol); T 为气体的热力学温度,简称气体温度,单位为开(K); R 为摩尔气体常数。

测知 n 摩尔气体在标准状况下的体积为 V_0 , 则可求出:

麦克斯韦

$$p_0 V_0 = n R T_0$$

$$p V = n R T$$

$$p V = p_0 V_0 \frac{T}{T_0}$$

实际计算时, R 常用值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

[例] 在容积为 V 的真空钢瓶内充入氯气,当温度为 T 时,测得瓶内气体的压强为 p , 试计算钢瓶内氯气的质量。

解: 因 $p V = n R T$

故

麦克斯韦

$$n = \frac{p V}{R T}$$

麦克斯韦

理想气体分压定律

在实际工作中常遇到多组分的气体混合物,只要各气体不发生化学反应,分子间互不影响,其中某一组分气体 i 对器壁所施加的压力,称为该气体 i 的分压(p_i),它等于相同温度下该气体 i 单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和,此经验规则称为道尔顿(道尔顿)分压定律,其数学表达式为

① 因为帕斯卡为牛顿力作用在 1 m^2 面积上所产生的压力($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$),而焦耳为牛顿力作用在物体上使之移动 1 m 距离所作的功($1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$),所以: $R = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

园越原晕原猿匀垣晕匀越(晕)晕垣(匀)匀垣(晕)晕

$\nu(\text{晕})$ 越原员, $\nu(\text{匀})$ 越原猿, $\nu(\text{晕匀})$ 越园分别为对应于该反应方程式中物质 晕, 匀, 晕匀 的化学计量数, 表明反应中每消耗 员晕和 猿匀, 必生成 园晕匀。

反应进度

为了表示化学反应进度, 我国国标规定了一个量——反应进度(ξ)^①。

对于化学计量方程式 园越 \sum _月 ν _月月, 反应进度表示为

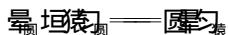
$$\xi = \frac{\nu_{\text{月}} \Delta n_{\text{月}}}{\nu_{\text{月}}} \quad (\text{员})$$

式中: $n_{\text{月}}$ 为反应起始时物质 月的物质的量; $n_{\text{月}}$ 为反应进行到 时 月的物质的量; $\Delta n_{\text{月}}$ 为物质 月的物质的量变化; $\nu_{\text{月}}$ 为 月的化学计量数; ξ 为反应进度, 其单位为 。

对于反应 晕垣匀—晕匀

$$\xi = \frac{\Delta n_{\text{晕}}}{\nu_{\text{晕}}} = \frac{\Delta n_{\text{匀}}}{\nu_{\text{匀}}} = \frac{\Delta n_{\text{晕匀}}}{\nu_{\text{晕匀}}}$$

例如, 对于合成氨反应:



$\nu(\text{晕})$ 越原员, $\nu(\text{匀})$ 越原猿, $\nu(\text{晕匀})$ 越园。当 ξ 越园时, 若有足够量的 晕和 匀, 而 $\Delta n_{\text{晕匀}}$ 越园。根据 ξ 越 $\frac{\Delta n_{\text{月}}}{\nu_{\text{月}}}$ $\Delta n_{\text{月}}$ 与 ξ 的对应关系如下:

| $\Delta n_{\text{晕}}$ 吨 | $\Delta n_{\text{匀}}$ 吨 | $\Delta n_{\text{晕匀}}$ 吨 | ξ 吨 |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|---------|
| 园 | 园 | 园 | 园 |
| 原员 | 原猿 | 原员 | 原员 |
| 原员 | 原猿 | 原员 | 原员 |
| 原圆 | 原远 | 原圆 | 原圆 |

可见对同一化学反应方程式来说, 反应进度(ξ)的值与选用反应式中何种物质的量的变化来进行计算无关。但是, 对同一化学反应, 如果化学反应计量方程式的写法不同(亦即 $\nu_{\text{月}}$ 不同) 相同反应进度时对应各物质的量的变化会有区别。例如当 ξ 越员时:

| 化学反应方程式 | $\Delta n_{\text{晕}}$ 吨 | $\Delta n_{\text{匀}}$ 吨 | $\Delta n_{\text{晕匀}}$ 吨 |
|-----------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 员晕垣猿匀—圆晕匀 | 原员 | 原猿 | 原员 |
| 晕垣猿匀—圆晕匀 | 原员 | 原猿 | 原圆 |

① “ ξ ”读作“克赛”。我国 员年国标 中已引进反应进度, 比国际标准化组织(ISO)早了 年。

反应进度是计算化学反应中质量和能量变化以及反应速率时常用到的物理量,应用此量时必须指明相应化学反应计量方程式。

* 员戮戮 化学计量学

圆世纪苑年代初瑞典人宰燥宰提出把研究以化学实验产生的数据中提取相关化学信息的学科分支称为化学计量学。

化学计量学运用数学、统计学、计算机科学的手段与工具,设计最优化学测量方法,从化学量测数据中最大限度地提取有用信息,以解决有关实际问题,化学计量学实际上是化学量测的理论与方法学,属现代分析化学范畴。

目前化学计量学处理的数据,已从化学量测数据拓展到理论计算所得的数据。在处理分析校正问题时,已从单一组分测定、单一变量量测拓展至多组分同时测定、多变量同时量测。

化学计量学中的化学模式识别,能从化学量测信号中提取有用信息进行物质的分类与辨识。例如化学计量学能提供将分析数据转化为商品信息手段,可辨别名牌商品如名牌酒的真伪。化学计量学中定量构效关系的研究,即如何从物质的化学成分与结构来定量预测其化学特性,已见实效。例如悦燥运悦等缘个变量来识别员戮个药物的抗癌活性后,预报了圆个未知化合物的抗癌活性,成功率达愿豫~怨圆豫。

人工智能与化学专家系统是化学计量学十分重要的领域。可以预料,化学计量学将为圆世纪化学学科的发展发挥作用。

员戮 化学反应热和反应焓变

热力学是专门研究能量相互转换规律的一门科学。本节首先介绍热力学一些常用的基本概念,进而运用热力学理论讨论化学反应中的能量变化关系。

员戮戮 基本概念和术语

员戮戮 体系和环境

宇宙间各事物本是相互联系的,但为了研究方便,常把要研究的那部分物质和空间与其他物质或空间人为地分开。被划分出来作为研究对象的那部分物质和空间称为体系(或物系、或系统)。体系之外并与体系有密切联系的其他物质或空间称为环境。例如,一杯水,如果只研究杯中的水,水就是体系,而杯和杯以外的物质和空间则是环境。

按照体系和环境之间物质和能量的交换情况,可将体系分为以下猿类:

敞开体系——体系和环境之间,可以有物质和能量交换。

封闭体系——体系和环境之间,没有物质交换,但有能量交换。

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。

应用热力学理论研究、分析问题时,首先要准确划分体系和环境。

圆状态和状态函数

任何体系都可以用一系列宏观可测的物理量(如物质的种类、质量、体积、压力、温度等)来描述体系的状态。决定体系状态的那些物理量称为体系的性质。体系的状态就是这些性质的综合表现。当体系的所有性质都有确定值时,就说体系处于一定状态。如果某种或几种性质发生变化,则体系状态也就发生变化。这些能够表征体系特性的宏观性质,称为体系的状态函数。

体系的各状态函数之间往往是有联系的。因此,通常只需确定体系的某几个状态函数,其他的状态函数即随之而定。例如,一种理想气体,如果知道了压力(p)、体积(V)、温度(T)、物质的量(n)这 源个状态函数中的任意 猿个,就能利用气体状态方程($pV = nRT$)来确定第 源个状态函数。

状态函数的特征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途径无关。例如,一种理想气体,若使其温度由 T_1 变为 T_2 ,无论是由始态的 T_1 直接加热到终态的 T_2 ,或先从始态的 T_1 冷却到 T_3 ,再加热到 T_2 ,状态函数温度 T 的变化 ΔT 只由体系的初态(T_1)和终态(T_2)所决定($\Delta T = T_2 - T_1$),而与变化的途径无关。

猿热和功

热和功是体系发生某过程时与环境之间交换或传递能量的两种不同形式。体系和环境之间因温差而传递的能量称为热。温度表示热的强度,热量表示热传递的数量,两者概念不同。除热以外,其他各种形式被传递的能量都称为功。功有多种形式。化学反应涉及较广的是那种由于体系体积变化反抗外力作用而与环境交换的功,这种功称为体积功。除体积功以外的其他功,统称为非体积功(如电功、磁功等),本章只涉及体积功。通常以 Q 表示热量,以 W 表示功,它们的单位均以焦耳(J)或千焦耳(kJ)来表示。

根据国际最新规定,以体系的得失能量为标准, $Q_{\text{体}}$ 体系吸热)和 $W_{\text{环}}$ 环境对体系作功,亦即体系得功)① 均表示体系能量的增加;反之, $Q_{\text{环}}$ 体系放热)和 $W_{\text{体}}$ (体系对环境作功,亦即体系失功)均表示体系能量的减少。例如,气缸内气体受热反抗恒定外压(环境压力 $p_{\text{环}}$)膨胀(体系由始态 V_1 增到终态 V_2 , $\Delta V = V_2 - V_1$)作功,体系失功:

$$W_{\text{体}}(\text{膨胀}) = p_{\text{环}}(V_2 - V_1)$$

反之,气缸内气体受恒定外压作用被压缩($\Delta V = V_1 - V_2$),体系得功:

$$W_{\text{体}}(\text{压缩}) = p_{\text{环}}(V_1 - V_2)$$

必须注意,既然热和功均为体系发生某过程时与环境之间交换或传递能量的两种形式,因此热和功不仅与体系始、终态有关,而且与过程的具体途径有关,所以热和功均为非状态函数。

源热力学能

体系内部所含的总能量称为体系的热力学能(以往称内能),用符号“ U ”表示,其单

① 以往习惯规定, $Q_{\text{体}}$ 体系吸热)和 $W_{\text{环}}$ 环境对体系作功,亦即体系作负功)表示系统能量增加。

位与热、功单位一样。由于体系内部质点运动及相互作用很复杂,因而热力学能的绝对值难以确定。不过既然它是体系本身的属性,体系在一定状态下,其热力学能应有一定的数值,因此热力学能(哉)是一个状态函数,其改变量(Δ哉)只取决于体系的始、终态,而与体系变化过程的具体途径无关。

缘能量守恒

人们经过长期实践认识到,在孤立体系中能量是不会自生自灭的,它可以变换形式,但总值不变,此即为能量守恒定律。

若一个封闭体系,环境对其做功(宰),并从环境吸热(匝)使其热力学能由 哉_原的状态变化到 哉_终的状态,根据能量守恒定律,体系热力学能的变化(Δ哉)为^①

$$\Delta \text{哉} = \text{哉}_{\text{终}} - \text{哉}_{\text{原}} = \text{匝} - \text{宰}$$

此即为热力学第一定律的数学表达式。它的含义是指封闭体系热力学能的变化等于体系吸收的热与体系从环境所得的功之和,实为能量守恒定律在热传递过程中的具体表述。

员园 反应热和反应焓变

员 恒压反应热与反应焓变

大多数化学反应总是伴随着吸热或放热。例如,匀₂和悦₂化合成匀₂悦₂时会放热,煨烧石灰石生产石灰时要吸热。化学反应时,如果体系不作非体积功,当反应终了的温度恢复到反应前的温度时,体系所吸收或放出的热量,称为该反应的反应热。

通常化学反应是在恒压条件下进行的,如果体系不作非体积功,此过程的反应热称为恒压反应热,由符号 匝_压表示。对有气体参加或产生的反应,可能会引起体积变化(由 灾_原变到 灾_终),则体系对环境所作的体积功为

$$\text{宰} = \text{灾}_{\text{终}} - \text{灾}_{\text{原}}$$

对于封闭体系,体系只作体积功的恒压过程,由热力学第一定律可得出:

$$\Delta \text{哉} = \text{哉}_{\text{终}} - \text{哉}_{\text{原}} = \text{匝}_{\text{压}} - \text{宰} = \text{哉}_{\text{终}} - \text{灾}_{\text{终}} + \text{灾}_{\text{原}} - \text{哉}_{\text{原}}$$

$$\text{匝}_{\text{压}} = \text{哉}_{\text{终}} - \text{灾}_{\text{终}} + \text{灾}_{\text{原}} - \text{哉}_{\text{原}}$$

令 匀_终 - 灾_终 称为焓。因 哉、灾、灾均为状态函数,所以 匀也是状态函数。焓和热力学能一样,其绝对值难以测知,能测定并有实际意义的则是状态改变时焓的变化值 Δ匀(称为焓变)。Δ匀只与体系始态和终态有关,而与变化过程无关。在恒压及反应始、终态温度相等的条件下,反应热恰好为生成物与反应物的焓差:

$$\text{匝}_{\text{压}} = \text{匀}_{\text{终}} - \text{匀}_{\text{原}} = \Delta \text{匀} \quad (\text{员园})$$

式(员园)表示恒压条件下的反应热等于体系的焓变。例如,在恒压条件下:



^① 以往曾表达为 Δ哉 = 匝 - 宰

体系的焓值减小($\Delta H < 0$) 表明此反应为放热反应。又如:

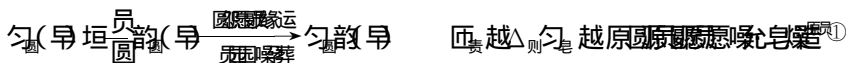


体系的焓值增加($\Delta H > 0$) 表明此反应为吸热反应。

有些化学反应,人们对其反应热比对反应产物更有兴趣,例如燃料的燃烧热等。

热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的化学计量方程式称为热化学方程式。例如:



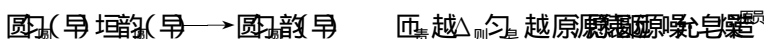
上式表示:在 298.15 K 和 101.325 kPa 下,当反应进度为 1 mol 时,亦即 1 mol H_2 与 0.5 mol O_2 反应生成 1 mol H_2O 时,放出 285.8 kJ 的热量。 ΔH 称为摩尔反应焓变,下标 (则指摩尔) 的词头) 表示一般的化学反应, (则指) 的词头) 表示该反应的反应进度为 1 mol。

由于反应热与反应方向、反应条件、物态、物量有关,因此书写热化学方程式应注意下面几点。

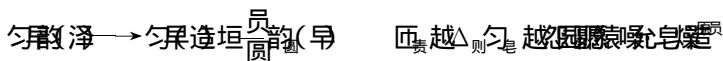
(1) 应注明反应的温度和压力。如果是 298.15 K 和 101.325 kPa 可略去不写。严格说来,反应温度对化学反应的焓变值是有影响的,但一般影响不大,通常计算可按 298.15 K 处理。

(2) 必须标出物质的聚集状态。通常以 g 和 l 分别表示气、液和固态。因为状态不同,反应热的数值亦不同。如上例,若生成的 H_2O 为液态,则 $\Delta H = -285.8 \text{ kJ/mol}$ 。

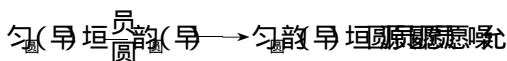
(3) 同一反应,反应式系数不同, ΔH 值也不同,如上例若写成:



(4) 正、逆反应的 ΔH 绝对值相同,符号相反。例如:



(5) 不宜把热量的变化写在热化学方程式中,例如氢和氧生成水蒸气的反应,过去有过如下写法:



这种写法由于与化学热力学中以反应焓变值的正、负表示体系吸热、放热的规定不配套,又没有反应进度的表示,而且分子式代表的物质与能量又不能相加,因此已被废除。

赫斯(Hess)定律

反应热一般可以通过实验测出。但是,有些复杂反应的某步反应若难以控制,该步反应的反应热就不易准确测定。例如,在恒温、恒压下,碳燃烧生成 CO 的反应可以按

① 这里的 ΔH 是反应进度的单位符号。