

普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
全国高等医药院校药学类规划教材

配套教材

# 无机化学 学习指导

WUJI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

主编 赵兵 梅文杰



中国医药科技出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
全国高等医药院校药学类规划教材 配套教材

# 无机化学学习指导

主 编 赵 兵 梅文杰

编 者 (以姓氏笔画为序)

王宝珍 (吉林大学基础医学院)

王国清 (沈阳药科大学)

刘迎春 (沈阳药科大学)

刘晶莹 (沈阳药科大学)

刘新泳 (山东大学药学院)

何丽新 (广东药学院)

苗兰兰 (山西医科大学)

赵 兵 (沈阳药科大学)

秦元满 (延边大学药学院)

梅文杰 (广东药学院)

董顺福 (吉林医药学院)

中国医药科技出版社

## 内 容 提 要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材、全国高等医药院校药理学类规划教材《无机化学》(第二版)的配套教材,编排顺序与理论课教材相呼应,每章由基本要求、本章要点、习题解答和补充习题等部分组成,书末还提供了八套综合练习试题。本书对学生学好《无机化学》、复习迎考等有帮助指导作用。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机化学学习指导/赵兵,梅文杰主编. —北京:  
中国医药科技出版社, 2009. 1  
全国高等医药院校药理学类规划教材配套教材  
ISBN 978 - 7 - 5067 - 3839 - 2

I. 无… II. ①赵…②梅… III. 无机化学—  
医学院校—教学参考资料 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 151247 号

美术编辑 陈君杞

版式设计 郭小平

出版 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号

邮编 100082

电话 责编: 010 - 62278402 发行: 010 - 62227427

网址 [www.cspyp.cn](http://www.cspyp.cn)

规格 787 × 1092mm<sup>1</sup>/<sub>16</sub>

印张 16

字数 360 千字

印数 1 - 5000

版次 2009 年 1 月第 1 版

印次 2009 年 1 月第 1 次印刷

印刷 北京市松源印刷有限公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978 - 7 - 5067 - 3839 - 2

定价 26.00 元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

# 全国高等医药院校药学类规划教材常务编委会

名誉主任委员 吴阶平 蒋正华 卢嘉锡

名誉副主任委员 邵明立 林蕙青

主任委员 吴晓明 (中国药科大学)

副主任委员 吴春福 (沈阳药科大学)

姚文兵 (中国药科大学)

吴少祯 (中国医药科技出版社)

刘俊义 (北京大学药学院)

朱依淳 (复旦大学药学院)

张志荣 (四川大学华西药学院)

朱家勇 (广东药学院)

委 员 (按姓氏笔画排列)

王应泉 (中国医药科技出版社)

叶德泳 (复旦大学药学院)

毕开顺 (沈阳药科大学)

吴 勇 (四川大学华西药学院)

吴继洲 (华中科技大学同济药学院)

李元建 (中南大学药学院)

杨世民 (西安交通大学药学院)

陈思东 (广东药学院)

姜远英 (第二军医大学药学院)

娄红祥 (山东大学药学院)

曾 苏 (浙江大学药学院)

秘 书 罗向红 (沈阳药科大学)

徐晓媛 (中国药科大学)

浩云涛 (中国医药科技出版社)

高鹏来 (中国医药科技出版社)

# 前 言

本书作为教育部普通高等教育“十一五”国家级规划教材、全国高等医药院校药学类规划教材《无机化学》(第二版)的配套教材,是依据药学专业本科教育的培养目标和药学类本科《无机化学教学大纲》的基本要求,以培养和提高学生的思维能力和创新能力,拓宽解题思路,帮助学生学好无机化学课程为目标编写而成。

本书在编写过程中,遵循为原教材服务,做到教师易教、学生易学的基本原则,注重“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性和适用性)、“三基”(基本理论、基本知识和基本技能);从药学、医学发展的角度考虑,在内容、习题的选择方面重点突出,难易恰当,紧密联系药学实际,充分体现药学特征;从有利于教师教学、有利于培养学生自学能力的角度出发,在习题解答、补充习题及参考答案的提供等方面力争做到简明扼要,重点突出,详略得当,既有详细的解题过程,也有提示性的解题思路,从而达到既传授知识又开发智力,既统一要求又发展个性的良好的教学效果。

本书各章节的编排顺序与规划教材《无机化学》(第二版)相同。每章由基本要求、本章要点、习题解答和补充习题四大部分组成。基本要求和本章要点是依据教学大纲,对每一章节内容提出具体的要求,并简明扼要地阐述各章的基本要点、重点和难点,对繁杂的教学内容进行归纳和总结,指出易混淆、易疏漏之处,有利于学生掌握知识点,提高学习效率;在习题解答部分,对《无机化学》(第二版)的习题进行了详尽的解答,特别注意提出解题思路,这对培养学生科学的思维方法,强化解题能力,提高学生的自学能力具有一定的指导意义;在补充习题部分,根据每章的具体情况题型调整,分别补充了填空题、选择题、是非题、简答题、计算题和推理题等,并提供简捷的参考答案,力求帮助读者真正掌握无机化学的特点和研究方法,在科学思维方式上有所突破,真正做到既有丰富的想像力,善于进行发散性思维,对同一问题寻找不同的解法;又善于进行收敛性思维,作出最优化的选择。

本书最后专门提供了八套综合练习题供读者选择试做。综合练习题是由各位编者从所在学校的《无机化学》考试题库中直接抽调出来的,更有

利于读者掌握无机化学的基本要求和具体内容。

本书除作为教育部普通高等教育“十一五”国家级规划教材、全国高等医药院校药学类规划教材《无机化学》(第二版)的配套教材外,也可作为高等院校化学、药学、医学及检验等相关专业的教员和学生的学习参考书。它不仅对学生学好《无机化学》有帮助指导作用,对报考研究生也有一定的参考价值。

参加本书编写工作的是规划教材《无机化学》(第二版)的全体参编人员,也是长期工作在教学第一线的骨干教师。在本书的编写过程中,他们边教学,边写作,凭借丰富的教学经验,认真对各类题型进行充分的研究和筛选,作了大量的工作。同时感谢有关院校在本书成书过程中给予的大力支持和帮助。

由于编者的水平和时间所限,书中难免会有错误和疏漏,敬请各位读者海涵,同时欢迎各位同仁和读者批评、指正。

编者

2008年10月

# 目 录

---

第一章	化学热力学基础 .....	(1)
第二章	化学平衡 .....	(15)
第三章	化学反应的速率 .....	(31)
第四章	溶液 .....	(48)
第五章	溶液的酸碱性 .....	(57)
第六章	沉淀 - 溶解平衡 .....	(76)
第七章	氧化 - 还原 .....	(90)
第八章	原子结构和元素周期系 .....	(110)
第九章	分子结构 .....	(124)
第十章	配位化合物 .....	(141)
第十一章	p 区元素 .....	(155)
第十二章	s 区元素 .....	(187)
第十三章	d 区和 ds 区元素 .....	(194)
	综合练习题 .....	(209)

# 第一章

## 化学热力学基础

### 【基本要求】

1. 了解热力学常用术语和基本概念。
2. 了解熵的定义，能够计算反应或过程的熵变。
3. 掌握标准生成焓 ( $\Delta_f H_m^\ominus$ ) 和标准摩尔燃烧焓 ( $\Delta_c H_m^\ominus$ ) 的定义，能够利用各物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$  或  $\Delta_c H_m^\ominus$  计算化学反应的标准摩尔焓变 ( $\Delta_r H_m^\ominus$ )；能够利用盖斯定律计算化学反应的热效应。
4. 掌握标准生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  的定义，并能利用各物质的  $\Delta_f G_m^\ominus$  计算化学反应的标准摩尔吉布斯自由能的变化 ( $\Delta_r G_m^\ominus$ )，利用吉布斯公式  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  及计算结果来判断反应或过程的自发性。
5. 掌握恒压条件下，温度对反应自发性影响的规律。

### 【本章要点】

#### 一、热力学常用术语和基本概念

##### (一) 状态和状态函数

状态：状态是表征系统性质的物理量所确定的系统存在的形式。

状态函数：状态函数是能确定系统状态的物理量。

状态函数按性质分类：①广度（容量）性质，具有加和性，如  $V$ 、 $n$  等；②强度性质，不具有加和性，如  $T$  等。

状态函数的特点：状态一定，状态函数值一定。状态函数的变化值只决定于始态和终态，而与变化的途径无关。

热力学能  $U$ 、焓  $H$ 、熵  $S$  和吉布斯自由能  $G$  均是状态函数，是系统的广度性质。

##### (二) 功和热

热：热是系统与环境之间由于温度不同而交换或传递的能量，用符号  $Q$  表示。其



单位为 J 或 kJ。规定：系统吸热为正，放热为负。

功：功是除热以外其余各种被传递的能量，用符号  $W$  表示。其单位为 J 或 kJ；功 ( $W$ ) 为体积功 ( $W_e$ ) 和非体积功 ( $W'$ ) 之和。规定：系统对环境做功为负，环境对系统做功为正。

热和功都不是状态函数，其数值大小与过程有关。

### (三) 热力学能 (内能)

热力学能是系统内部能量的总和，用符号  $U$  表示。热力学能的绝对值未知，但热力学能的变化值  $\Delta U$  可由热和功确定。热力学能是系统的状态函数。

### (四) 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律。热力学第一定律的数学表达式为：

$$\Delta U = Q + W$$

热力学第一定律适用于封闭系统的任何过程。

### (五) 焓

焓是系统的状态函数，用符号  $H$  表示，定义为：

$$H = U + pV$$

焓的变化即焓变，用  $\Delta H$  表示。 $\Delta H = H_2 - H_1$ 。 $H$  的绝对值也未知，但  $\Delta H$  可通过有关计算确定或由实验测定。

## 二、化学反应的热效应

### (一) 等容反应热和等压反应热

等容反应热 ( $Q_V$ )： $Q_V = \Delta U$  (等容，非体积功为零)，即对于等容反应，系统吸收的热量 ( $Q_V$ ) 全部用来增加系统的内能 ( $\Delta U$ )。

等压反应热 ( $Q_p$ )： $Q_p = \Delta H$  (等压，非体积功为零)，对于等压反应，系统吸收的热量 ( $Q_p$ ) 全部用来增加系统的焓变 ( $\Delta H$ )。

$Q_p$  与  $Q_V$  的关系：

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT$$

式中： $\Delta n$  是反应前后气体的物质的量之差， $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。式中各物理量的单位： $\Delta n$  为 mol； $Q_p$  和  $Q_V$  为 J 或 kJ； $T$  为 K。

$\Delta_r H_m$  ( $\Delta_r H/\xi$ ) 与  $\Delta_r U_m$  ( $\Delta_r U/\xi$ ) 的关系：

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta \nu RT$$

式中： $\Delta \nu$  是反应前后气体物质的计量数的改变值，其值与  $\Delta n$  的数值相等，无单位； $\Delta_r H_m$  与  $\Delta_r U_m$  的单位： $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  或  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $R$  和  $T$  的单位同上。

### (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。书写热化学方程式要注明反应条件 (如温度、压力、反应物及产物的聚集状态或晶型) 及反应的热效应，若不注明温度和压力，都是指在 298.15 K 及 100 kPa 下进行。

### (三) 盖斯定律

不管化学反应是一步或分成几步完成的，化学反应的热效应总是相同的。  
盖斯定律只有对等容或是等压过程才是正确的。

### (四) 标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓

标准摩尔生成焓：某温度下，由处于标准状态的各种元素的最稳定单质生成标准状态下 1 摩尔某纯物质的等压热效应，叫这种温度下该纯物质的标准摩尔生成焓，简称标准生成焓（热），用符号  $\Delta_f H_m^\ominus$  表示，其单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

标准态：气体压力为  $10^5 \text{ Pa}$  ( $p^\ominus$ )；溶液浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $c^\ominus$ )；固体和液体为处于  $10^5 \text{ Pa}$  下的纯物质 ( $x_i = 1$ )。

规定：标准态时，各元素的最稳定单质的  $\Delta_f H_m^\ominus$  为零。最稳定单质有：C（石墨）、S（斜方）、 $\text{O}_2$ （g）、 $\text{N}_2$ （g）、 $\text{I}_2$ （s）、 $\text{Br}_2$ （l）等。

标准摩尔燃烧焓：人们规定，在标准压力和指定温度下，1 mol 物质完全燃烧的等压热效应称为该物质的标准摩尔燃烧焓。

完全燃烧是指被燃烧的物质变成最稳定的燃烧产物，如化合物中的 C 变成  $\text{CO}_2$ （g），H 变为  $\text{H}_2\text{O}$ （l），N 变为  $\text{N}_2$ （g），S 变为  $\text{SO}_2$ （g），Cl 变为  $\text{HCl}$ （aq）。根据上述定义，上述完全燃烧的产物的标准燃烧焓为零。单质氧没有燃烧反应，也可认为它的燃烧焓为零。

### (五) 反应的标准摩尔焓变 ( $\Delta_r H_m^\ominus$ ) 的计算

1. 由标准摩尔生成焓计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (B)$$

2. 由标准摩尔燃烧焓计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (B)$$

3. 由吉布斯公式计算

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

4. 由盖斯定律间接计算

## 三、熵的定义和熵变的计算

### (一) 熵的定义及物理意义

熵是反映系统内部质点混乱程度的物理量，用符号  $S$  表示。系统内的质点混乱程度越大（比较无序），其熵值越大；反之，混乱程度越小（比较有序），其熵值越小。

### (二) 热力学第三定律

温度 0K 时，任何纯物质完整晶体的熵值等于零。

熵与焓、热力学能、吉布斯自由能不同，可以得到绝对值。在标准状态下，1 mol 某纯物质的规定熵称作标准摩尔熵，用符号  $S_m^\ominus$  表示，其单位是  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

### (三) 化学反应标准摩尔熵变的计算

$$(1) \Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus (B)$$

$$(2) \Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T$$

#### (四) 熵判据

$\Delta S_{\text{孤立}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}}$ ;  $\Delta S_{\text{孤立}} > 0$ , 自发过程;  $\Delta S_{\text{孤立}} = 0$ , 平衡状态。

### 四、吉布斯自由能 ( $G$ ) 与反应的自发性

#### (一) 吉布斯自由能 ( $G$ )

吉布斯自由能 ( $G$ ) 的定义式为  $G = H - TS$ 。因为焓 ( $H$ )、温度 ( $T$ ) 和熵 ( $S$ ) 都是状态函数, 所以吉布斯自由能 ( $G$ ) 是一个状态函数的组合。

在等温、等压, 只有体积功的过程发生变化时, 吉布斯自由能的变量为:

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

此公式称为吉布斯公式。

#### (二) 化学反应自发性的判据

对于封闭系统, 等温、等压条件下, 只有体积功的反应 (过程) 自发性的判据为:

$$\begin{array}{ll} \Delta G < 0 & \text{自发过程} \\ \Delta G = 0 & \text{平衡状态} \\ \Delta G > 0 & \text{非自发过程} \end{array}$$

#### (三) 吉布斯公式的应用

根据  $\Delta_r H$  和  $\Delta_r S$  数值正负号的不同, 温度对反应自发性的影响, 有下列四种情况:

类型	$\Delta_r H$ 的符号	$\Delta_r S$ 的符号	$\Delta_r G$ 的符号	反应情况
1	-	+	-	任何温度均自发
2	+	-	+	任何温度均非自发
3	+	+	低温 + 高温 -	非自发 自发
4	-	-	低温 - 高温 +	自发 非自发

$\Delta_r G = 0$  时的温度, 即化学反应达到平衡时温度, 也称作反应的转折温度,  $T = \Delta_r H / \Delta_r S$ 。

表中类型 3: 反应的平衡温度是自发反应的最低温度; 只有当  $T \geq \Delta_r H / \Delta_r S$  时, 反应才能够自发进行。

表中类型 4: 反应的平衡温度是自发反应的最高温度; 只有当  $T \leq \Delta_r H / \Delta_r S$  时, 反应才能够自发进行。

#### (四) 标准生成吉布斯自由能 ( $\Delta_f G_m^\ominus$ )

##### 1. 标准生成吉布斯自由能

在一定温度和标准状态下, 由最稳定单质生成 1mol 某物质时反应的吉布斯自由能变化, 叫做这种温度下该物质的标准生成吉布斯自由能。用符号  $\Delta_f G_m^\ominus$  表示, 单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

规定: 标准态时, 最稳定单质的  $\Delta_f G_m^\ominus = 0$

2. 化学反应的标准吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_m^\ominus$  的计算

$$(1) \Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (B)$$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus (T) = \Delta_r H_m^\ominus (298.15K) - T \Delta_r S_m^\ominus (298.15K)$$

式中:  $T$  为任一温度, 并假定  $\Delta_r H_m^\ominus (298.15K)$  和  $\Delta_r S_m^\ominus (298.15K)$  不随温度变化。

### 【习题解答】

1. 某理想气体, 经过等压冷却、等温膨胀、等容升温后回到初始状态。过程中系统做功 15kJ, 求此过程的  $Q$  和  $\Delta U$ 。

答: 依题意知: 系统经过一个循环过程, 故  $\Delta U = 0$ ; 因  $W = -15\text{kJ}$ , 故  $Q = 15\text{kJ}$ 。

2. 150g 某固体物质 (摩尔质量为  $150\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 在  $1.00 \times 10^5 \text{Pa}$  下熔化成液体, 吸收了 100J 的热。该物质的固体和液体的密度分别为  $2.09\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $2.00\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 计算过程的  $Q$ 、 $W$  和  $\Delta U$ 。

解: 依题意:  $Q = \frac{150}{150} \times 100 = 100 \text{ (J)}$

150g 该物质由固态变成液态时的体积变化为:

$$\Delta V = \frac{150}{2.00} - \frac{150}{2.09} = 3.23 \text{ (cm}^3\text{)} = 3.23 \times 10^{-6} \text{ (m}^3\text{)}$$

$$W = -p\Delta V = -1.00 \times 10^5 \times 3.23 \times 10^{-6} = -0.323 \text{ (J)}$$

据  $\Delta U = Q + W$ , 得:

$$\Delta U = 100 - 0.323 = 99.7 \text{ (J)}$$

答: 过程的  $Q$  为 100J,  $W$  为  $-0.323\text{J}$ ,  $\Delta U$  为 99.7J。

3. 273.0K 时 1mol  $\text{H}_2\text{O} (l)$  在 101.3 kPa 下变成蒸汽, 若水的汽化热为  $2.255 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ , 试计算上述过程的  $\Delta H$  和  $\Delta U$ 。

解: 其过程为:  $\text{H}_2\text{O} (l) \xrightarrow{T=273\text{K}, p=101.3\text{kPa}} \text{H}_2\text{O} (g)$

等压热效应为:  $\Delta_r H_m = 2.255 \times 18.00 = 40.59 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

等容热效应为:  $\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - \Delta \nu RT$

$$= 40.59 - 1 \times 8.314 \times 273.0 \times 10^{-3}$$

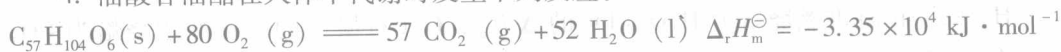
$$= 38.32 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r H = \xi \cdot \Delta_r H_m = 40.59 \text{ (kJ)}$$

$$\Delta_r U = \xi \cdot \Delta_r U_m = 38.32 \text{ (kJ)}$$

答: 过程的  $\Delta H$  为 40.59 kJ,  $\Delta U$  为 38.32 kJ。

4. 油酸甘油酯在人体中代谢时发生下列反应:



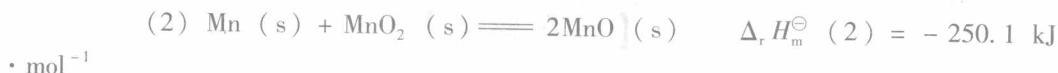
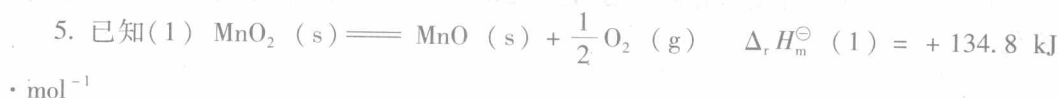
试计算消耗这种脂肪 1000g 时, 反应进度是多少? 将释放出多少热量?

解: 油酸甘油酯摩尔质量:  $884\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{反应进度 } \xi = \frac{0 - 1000/884}{-1} = 1.13 \text{ (mol)}$$

$$\text{释放热量 } \Delta_r H = \xi \cdot \Delta_r H_m^\ominus = -3.35 \times 10^4 \times 1.13 = -3.79 \times 10^4 \text{ (kJ)}$$

答: 该反应的反应进度为 1.13 mol, 释放出热量为  $3.79 \times 10^4$  kJ。



计算  $\text{MnO}_2 (\text{s})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  值。

解: 式 (1) 的逆反应为式 (3):  $\text{MnO} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{MnO}_2 (\text{s})$

式 (3)  $\times 2$  + 式 (2), 得:  $\text{Mn} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{MnO}_2 (\text{s})$

该反应的热效应即为  $\text{MnO}_2 (\text{s})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus (\text{MnO}_2, \text{s}) &= [-\Delta_r H_m^\ominus (1)] \times 2 + \Delta_r H_m^\ominus (2) \\ &= (-134.8) \times 2 + (-250.1) \\ &= -519.7 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

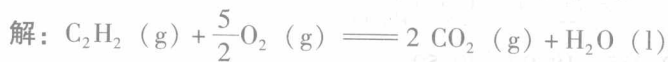
答:  $\text{MnO}_2 (\text{s})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  为  $-519.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

6. 已知  $\text{Na}_2\text{O} (\text{s})$  和  $\text{Na}_2\text{O}_2 (\text{s})$  在 298.0 K 时的标准生成焓分别为  $-415.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-504.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求反应  $2 \text{Na}_2\text{O}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Na}_2\text{O} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

$$\begin{aligned} \text{解: } \Delta_r H_m^\ominus &= 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{Na}_2\text{O}, \text{s}) + \Delta_f H_m^\ominus (\text{O}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{Na}_2\text{O}_2, \text{s}) \\ &= 2 \times (-415.9) + 0 - 2 \times (-504.6) = 177.4 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

答: 反应  $2 \text{Na}_2\text{O}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Na}_2\text{O} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  为  $177.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

7. 1000 mg  $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g})$  在 298.15 K 等容条件下完全燃烧放出的热量为 50.10 kJ, 求该温度下  $\text{C}_2\text{H}_2$  的标准燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus$ 。已知  $\text{H}_2 (\text{g})$  和 C (石墨) 的标准燃烧焓分别为  $-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求  $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g})$  的标准生成焓。



$\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g})$  的标准燃烧焓为上述反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

$$\text{反应进度 } \xi = \frac{0 - 1000 / (26.0 \times 1000)}{-1} = 0.03846 \text{ (mol)}$$

$$\Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r U / \xi = (-50.10) / 0.03846 = -1303 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\text{则 } \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta \nu RT$$

$$\begin{aligned} &= (-1303) + (2 - 3.5) \times 8.314 \times 298.15 \times 10^{-3} \\ &= -1306 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$\text{H}_2 (\text{g})$  的标准燃烧焓为  $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus$ , C (石墨) 的标准燃烧焓为  $\text{CO}_2 (\text{g})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

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



1.  $897 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则反应的  $\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T$ 。

$$\Delta_r S_m^\ominus = (1.897 - 2.900) \times 1000 / 298.15 = -3.366 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

又有:  $S_m^\ominus$  (金刚石) =  $2.374 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

由于  $S_m^\ominus$  (石墨) >  $S_m^\ominus$  (金刚石), 说明金刚石中碳原子排列更有序。

13. 利用下面热力学数据计算反应:

$\text{CuS (s)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Cu (s)} + \text{H}_2\text{S (g)}$  可以发生的最低温度 (已知 298.15 K 的数据如表)。

物 质	CuS (s)	H <sub>2</sub> (g)	Cu (s)	H <sub>2</sub> S (g)
$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-53.1	0	0	-20.6
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	66.5	130.7	33.2	205.8

解:  $\Delta_r H_m^\ominus = (-20.6) - (-53.1) = 32.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (33.2 + 205.8) - (66.5 + 130.7) = 41.8 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

若使反应进行, 必有  $\Delta_r G_m^\ominus \leq 0$

$$\text{则 } T \geq \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = \frac{32.5 \times 1000}{41.8} = 778 \text{ (K)}$$

答:  $\text{CuS (s)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Cu (s)} + \text{H}_2\text{S (g)}$  可以发生的最低温度为 778 K。

14. 在标准状态下, 合成氨反应:  $\text{N}_2 \text{ (g)} + 3 \text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 \text{ (g)}$  所允许的最高温度是多少? (已知 298.15 K 的数据如表)。

物 质	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
N <sub>2</sub> (g)	—	191.50
H <sub>2</sub> (g)	—	130.57
NH <sub>3</sub> (g)	-46.11	192.34

解:

$$\Delta_r H_m^\ominus = -2 \times 46.11 = -92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

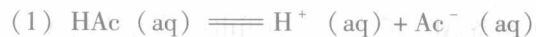
$$\Delta_r S_m^\ominus = (2 \times 192.34) - (3 \times 130.57 + 191.50) = -198.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若使反应进行, 必有  $\Delta_r G_m^\ominus \leq 0$ 。因  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  均小于 0, 故:

$$T \leq \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = \frac{-92.22 \times 1000}{-198.53} = 464.5 \text{ (K)}$$

答: 合成氨反应所允许的最高温度为 464.5 K。

15. 已知 298.15 K、 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  条件下的热力学数据, 分别求以下反应的标准吉布斯自由能变化。



物 质	HAc (aq)	Ac <sup>-</sup> (aq)	AgCl (s)	Ag <sup>+</sup> (aq)	Cl <sup>-</sup> (aq)
$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-399.61	-372.46	-109.72	77.11	-131.17

解: (1)  $\text{HAc (aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{ (aq)} + \text{Ac}^- \text{ (aq)}$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= 0 + (-372.46) - (-399.61) \\ &= 27.15 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= 77.11 + (-131.17) - (-109.72) \\ &= 55.66 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

答: HAc 电离反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  为  $27.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; AgCl 离解反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  为  $55.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

16. 反应  $2\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O (g)}$  在氢能源的利用中具有重要意义, 根据下面表中热力学数据 (298.15 K) 计算 1000 K、标准态下, 1 g 氢气可做多少非体积功?

物质	$\text{H}_2 \text{ (g)}$	$\text{O}_2 \text{ (g)}$	$\text{H}_2\text{O (g)}$
$\Delta_r H_m^\ominus / \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	—	—	-241.8
$S_m^\ominus / \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	130.7	205.2	188.8

$$\text{解: } \Delta_r H_m^\ominus = 2 \times (-241.8) = -483.6 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 2 \times 188.8 - (2 \times 130.7 + 205.2) = -89.00 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (1000\text{K}) = (-483.6) - 1000 \times (-89.00) \times 10^{-3} = -394.6 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

即当  $\xi = 1 \text{ mol}$  时可做的最大非体积功为  $394.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\text{反应进度 } \xi = (0 - 0.50) / (-2) = 0.25 \text{ (mol)}$$

故消耗 1 g 氢气最多可做的非体积功为:

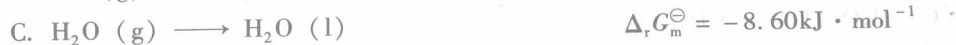
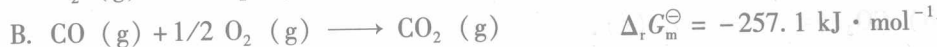
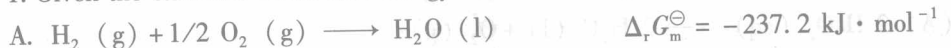
$$\Delta_r G = \xi \cdot \Delta_r G_m^\ominus = (-394.6) \times 0.25 = -98.65 \text{ (kJ)}$$

答: 1000 K、标准态下, 1 g 氢气可做非体积功  $-98.65 \text{ kJ}$ 。

## 【补充习题】

### 一、填空题

1. Given the standard Gibbs free energy of reactions



For this reaction  $\text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus$  is equal to \_\_\_\_\_  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

2. 在封闭系统中,  $Q_p = \Delta H$  的适用条件是\_\_\_\_\_。

3.  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  在绝热钢筒中反应生成水, 则在  $\Delta G$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta U$  中等于零的是\_\_\_\_\_。



4. 下列反应:



按  $\Delta_r S_m^\ominus$  减小的顺序是\_\_\_\_\_。

5. 已知 298.15 K 时, 有关反应的标准摩尔焓变为:



则金刚石的  $\Delta_r H_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

6. 已知 298.15 K 时,  $\text{Br}_2 \text{ (g)}$  的  $\Delta_r H_m^\ominus = 30.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus = 3.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 则  $\text{Br}_2 \text{ (l)} \rightarrow \text{Br}_2 \text{ (g)}$  过程的  $\Delta_r S_m^\ominus$  为 \_\_\_\_\_  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则平衡时的温度为 \_\_\_\_\_ K。

7. 已知反应  $\text{CaCO}_3 \text{ (s)} \rightleftharpoons \text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$  在 298.15 K 时  $\Delta_r G_m^\ominus = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 1200 K 时  $\Delta_r G_m^\ominus = -15.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则反应的  $\Delta_r H_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_,  $\Delta_r S_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

## 二、选择题

1. A student calculated that for a given reaction  $\Delta_r G_m^\ominus = 22.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus = 22.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $\Delta_r H_m^\ominus = 6028 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . She selected to report the temperature for which these values were valid ( )

- (A) 173 K; (B) 273 K; (C) 275 K; (D) 298 K。

2. For which of the following reactions would you expect the magnitude of  $\Delta_r S$  to be the large ( )

- (A)  $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}$ ;  
 (B)  $2 \text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{SO}_3 \text{ (g)}$ ;  
 (C)  $\text{CaSO}_4 \text{ (s)} + 2 \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O (s)}$ ;  
 (D)  $3 \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{N}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{NH}_3 \text{ (g)}$ 。

3. In which of the following process is  $\Delta_r S$  negative ( )

- (A)  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O (l)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$ ;  
 (B)  $\text{CO}_2 \text{ (s)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}$ ;  
 (C)  $\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ ;  
 (D)  $\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}$ 。

4. Which of the following combinations of  $\Delta_r H$  and  $\Delta_r S$  always indicates a spontaneous reaction ( )

- (A)  $\Delta_r H > 0$      $\Delta_r S > 0$ ;    (B)  $\Delta_r H < 0$      $\Delta_r S < 0$ ;  
 (C)  $\Delta_r H > 0$      $\Delta_r S < 0$ ;    (D)  $\Delta_r H < 0$      $\Delta_r S > 0$ 。