



Gongcheng Huaxue
Xuexi Zhidao

新编工科化学立体化教材

工程化学学习指导

邢彦军 李向清 程知萱

主编



科学出版社

013024486

TQ02-42

13

新编工科化学立体化教材

工程化学学习指导

邢彦军 李向清 程知莹 主编



TQ02-42

13

科学出版社

北京



北航

C1631906

884450317

内 容 简 介

本书的体系和内容是配合上海大学、东华大学和上海应用技术学院三校合编的《工程化学》(第三版)(徐甲强,邢彦军,周义峰,科学出版社,2013年)。全书分为十章,内容包括化学反应的调控与应用、电化学基础与应用、物质的微观结构及其键合、物质的聚集与分散、元素及其化合物的性质与变化规律、能源工程中的化学、机械与建筑工程中的化学、信息工程中的化学、环境工程中的化学、危险化学品的管理与消防等基础理论知识。此外,提供了四套模拟试题,适用于不同学时和不同教学大纲的工程化学课程。

本书可作为高等学校非化学化工专业以及卓越工程师计划专业化学基础课程的学习指导书。

图书在版编目(CIP)数据

工程化学学习指导/邢彦军,李向清,程知萱主编. —北京:科学出版社, 2013. 2

新编工科化学立体化教材

ISBN 978-7-03-036382-4

I. ①工… II. ①邢…②李…③程… III. ①工程化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 318900 号

责任编辑:谭宏宇 王艳丽 高 微 / 责任校对:李 影
责任印制:刘 学 / 封面设计:殷 靓

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

江苏省句容市排印厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 2 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013 年 2 月第一次印刷 印张:11 1/2 插页:1

字数:211 000

定价:25.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《工程化学学习指导》编辑委员会

主 编 邢彦军 李向清 程知萱

编 委 (按姓氏笔画排序)

王晓红 (上海大学)

冯 利 (上海大学)

邢彦军 (东华大学)

李向清 (上海应用技术学院)

林 苗 (东华大学)

金永林 (上海大学)

赵宏滨 (上海大学)

徐甲强 (上海大学)

钱 群 (上海大学)

程知萱 (上海大学)

■ 前 言

工程化学是一门非化学化工专业理工科本科生的应用基础课,是化学学科与非化工类工程技术之间的桥梁,是素质教育的重要课程之一。工程化学在工科大学生的知识结构体系中占据着重要地位,学生化学知识的缺乏会影响学生专业知识在工程应用的思路。工程化学教学在专业培养中的定位是传授大学的基础工程化学理论知识,健全学生科学的知识结构体系,树立工程化学分析问题的思路,培养用工程化学知识解决工程问题的方法和能力。目标是培养和造就基础扎实、适应性强、有实践能力和创新精神的应用型高级专业人才。

然而,纵观工程化学可知,课程内容较为庞杂,具有三多的特点:内容头绪多、原理规律多、概念定义多,加之微观结构看不见、摸不到。因此,教师感到难教,学生感到难学。同时,由于专业课程体系改革的需要,目前大多数院校工程化学的教学学时数少,课堂教授内容无法深入,而学生又无法在课后独立完成自学。鉴于此,有必要编写一本学习指导来解决这一问题,帮助学生主动学习。

为了便于学生学习和掌握必要的基本概念,启迪科学和工程思维,培养独立学习和创新能力,同时也为了满足广大学生的学习需求,配合徐甲强、邢彦军、周义峰主编的《工程化学》(第三版)(科学出版社,2013年),我们编写了本书。

本书共分十章。第一章、第五章、第六章由东华大学邢彦军编写;第二章、第十章由上海应用技术学院李向清编写;第三章由上海大学王晓红编写;第四章由上海大学程知萱编写;第七章由上海大学赵宏滨编写;第八章由上海大学徐甲强编写;第九章由上海大学钱群编写;模拟试题一由东华大学林苗编写,模拟试题二由上海大学金永林编写,模拟试题三由上海应用技术学院李向清编写,模拟试题四由东华大学邢彦军编写;书后附表由上海大学冯利整理核对。全书由邢彦军统稿定稿。

上海大学李明星、包新华老师,上海应用技术学院的穆劲老师,以及东华大学

赵曙辉、张琳萍老师为本书的编写和出版提出了不少的建议和帮助,在此向他们表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限,疏漏和不妥之处在所难免,敬请各位同行和广大读者予以批评指正。

编 者

2012年9月

目 录

前言

第一章 化学反应的调控与应用	001
第一节 内容要点及难点	001
第二节 典型例题分析	007
第三节 单元测试及解答	019
第四节 课后习题参考答案	026
第二章 电化学基础与应用	030
第一节 内容要点及难点	030
第二节 典型例题分析	034
第三节 单元测试及解答	039
第四节 课后习题参考答案	045
第三章 物质的微观结构及其键合	048
第一节 内容要点及难点	048
第二节 典型例题分析	056
第三节 单元测试及解答	061
第四节 课后习题参考答案	067
第四章 物质的聚集与分散	071
第一节 内容要点及难点	071
第二节 典型例题分析	077
第三节 单元测试及解答	080
第四节 课后习题参考答案	085

第五章 元素及其化合物的性质与变化规律	088
第一节 内容要点及难点	088
第二节 典型例题分析	092
第三节 单元测试及解答	094
第四节 课后习题参考答案	098
第六章 能源工程中的化学	100
第一节 内容要点及难点	100
第二节 典型例题分析	102
第三节 单元测试及解答	103
第四节 课后习题参考答案	106
第七章 机械与建筑工程中的化学	108
第一节 内容要点及难点	108
第二节 典型例题分析	109
第三节 单元测试及解答	111
第四节 课后习题参考答案	114
第八章 信息工程中的化学	116
第一节 内容要点及难点	116
第二节 典型例题分析	120
第三节 单元测试及解答	121
第四节 课后习题参考答案	124
第九章 环境工程中的化学	126
第一节 内容要点及难点	126
第二节 典型例题分析	127
第三节 单元测试及解答	129
第四节 课后习题参考答案	132
第十章 危险化学品的管理与消防	135
第一节 内容要点及难点	135
第二节 典型例题分析	136
第三节 单元测试及解答	137
第四节 课后习题参考答案	141

模拟试题一.....	143
模拟试题一参考答案.....	147
模拟试题二.....	148
模拟试题二参考答案.....	152
模拟试题三.....	154
模拟试题三参考答案.....	158
模拟试题四.....	159
模拟试题四参考答案.....	163
参考文献.....	165
附录.....	166
附录 1 一些常见弱酸、弱碱的标准解离常数(298.15K)	166
附录 2 水溶液中的标准电极电势(298.15K)	167
附录 3 一些物质的溶度积常数(298.15K)	169
附录 4 一些常见配离子的稳定常数 $K_{\text{稳}}^{\ominus}$	170
附录 5 一些物质的热力学函数值(298.15K)	171

彩图 英汉元素周期表

第一章

化学反应的调控与应用



本章是本课程的重点内容之一,包括化学热力学、化学动力学和化学中的三大平衡:酸碱平衡、沉淀溶解平衡以及配位平衡。主要解决以下问题。

- (1) 化学反应中的热效应,化学反应自发性和判据;
- (2) 反应的限度以及平衡计算在酸碱平衡、沉淀溶解平衡和配位平衡中的应用;
- (3) 化学反应进行的快慢。

第一节 内容要点及难点

一、内容提要

(一) 基本概念

系统、过程、状态、状态函数、热、功、热力学能、稳定单质、标准摩尔生成焓、标准摩尔焓变、标准摩尔熵、标准摩尔熵变、标准摩尔生成吉布斯自由能、标准摩尔吉布斯自由能变、标准平衡常数、多重平衡规则、反应速率、反应速率常数。

(二) 化学反应的能量关系

1. 状态函数的特点:状态一定,其值一定;殊途同归,变化相等;周而复始,变化为零。状态函数的变化与过程的途径无关。

2. 热力学第一定律:体系的能量变化等于体系与环境间热量(Q)和功(W)传递的加和。

$$\Delta U = Q + W$$

3. 盖斯定律:在等压或等容条件下,任一化学反应的焓变是相同的,不管反应是一步完成还是分步完成的,反应的焓变只与始态和终态有关,而与途径无关。

4. 化学反应的标准摩尔焓变(反应热效应)的计算:任意一个在标准态下进行

的化学反应的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 等于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。

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

式中, 化学计量数 ν_i 取正值。

(三) 化学反应的自发性及其判据

1. 热力学第三定律: 在 0K 时, 任何物质的完美晶体的熵值为零。

2. 化学反应的标准摩尔熵变的计算公式

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

3. 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算公式

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

4. 任意温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的求算 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$

5. 判断化学反应自发性的判据, 也是唯一的判据。

(1) 如果 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 这个反应可以自发进行;

(2) 如果 $\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 这个反应不能自发进行, 但其逆过程可以自发进行;

(3) 如果 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$, 则反应处于平衡状态。

6. 自发和非自发反应的转变温度 $T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15)}{\Delta_r S_m^\ominus(298.15)}$

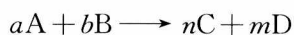
7. 由焓变和熵变判断化学反应自发进行方向的判据是 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 。

类型	ΔH	ΔS	ΔG		反应的自发性
1	< 0	> 0	< 0		任何温度下均正向自发
2	> 0	< 0	> 0		任何温度下均正向非自发
3	< 0	< 0	低温	< 0	低温下正向自发
			高温	> 0	高温下正向非自发
4	> 0	> 0	高温	< 0	高温下正向自发
			低温	> 0	低温下正向非自发

(四) 化学反应的限度

1. 标准平衡常数

对任一化学反应



对于气体反应

$$K_p^\ominus = \frac{[p(C)/p^\ominus]^n [p(D)/p^\ominus]^m}{[p(A)/p^\ominus]^a [p(B)/p^\ominus]^b}$$

对于水溶液中(离子)反应

$$K_c^\ominus = \frac{[c(C)/c^\ominus]^n [c(D)/c^\ominus]^m}{[c(A)/c^\ominus]^a [c(B)/c^\ominus]^b}$$

式中, $p^\ominus$ 为标准压力, 100 kPa; $c^\ominus$ 为标准浓度, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 各物质分压(或浓度)均为平衡时的分压(或浓度), 固体、纯液体或稀溶液中溶剂的浓度项在表达式中不出现。

2. 平衡等温式

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus(T)$$

3. 多重平衡规则

如果某个反应可以由几个反应相加(或相减)得到, 则该反应的平衡常数等于几个反应平衡常数之积(或商)。

如果 反应③ = 反应① + 反应②, 则 $K_3^\ominus = K_1^\ominus K_2^\ominus$

如果 反应③ = 反应① - 反应②, 则 $K_3^\ominus = K_1^\ominus / K_2^\ominus$

4. 平衡转化率

$$\alpha(\%) = \frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{反应开始时该反应物的总量}} \times 100\%$$

5. 平衡移动方向的判定

$J < K^\ominus$ 正向反应自发进行

$J = K^\ominus$ 反应达到平衡

$J > K^\ominus$ 逆向反应自发进行

6. 影响平衡移动的因素

(1) 吕·查德里原理(平衡移动原理): 当体系达到平衡后, 若改变平衡状态的任一条件(如浓度、压力、温度), 平衡就向着能减弱其改变的方向移动。平衡移动原理只适用于已达平衡的体系, 而不适用于非平衡体系。

(2) 影响平衡移动的因素有压力、浓度和温度。其中浓度和压力的改变, 如果引起反应商 J 的改变将导致平衡移动, 但不会改变 $K^\ominus$; 平衡移动的方向根据反应商 J 和平衡常数 $K^\ominus$ 的大小进行判断。

(3) 温度改变时, 平衡常数 $K^\ominus$ 对化学平衡的影响——范托夫方程。

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

(4) 催化剂的加入不会影响化学平衡状态。

(五) 化学平衡的应用

1. 弱酸弱碱解离平衡

1) 质子酸碱理论

(1) 酸是能提供质子(H^+)的物质; 碱是能接受质子的物质。酸碱反应就是质子转移的反应。

(2) 酸碱共轭关系: 质子酸碱相互依存、相互转化。

2) 一元弱酸、弱碱的解离平衡常数



弱酸解离常数 $K_a^\ominus = \frac{[c(\text{H}^+)] \cdot [c(\text{A}^-)]}{[c(\text{HA})]}$

弱酸解离常数 $K_a^\ominus$ 越大, 弱酸 HA 的酸性越强。稀释定律: 当 $c^\ominus/K_a^\ominus > 500$ 时,

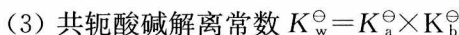
$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a^\ominus(\text{HA}) \cdot c_0}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a^\ominus(\text{HA})}{c_0}}$$



弱碱解离常数 $K_b^\ominus = \frac{[c(\text{B}^+)] \cdot [c(\text{OH}^-)]}{[c(\text{BOH})]}$

弱碱解离常数 $K_b^\ominus$ 越大, 弱碱 BOH 的碱性越强。稀释定律: 当 $c^\ominus/K_b^\ominus > 500$ 时,

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b^\ominus(\text{BOH}) \cdot c_0}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b^\ominus(\text{BOH})}{c_0}}$$



3) 多元弱酸的解离平衡

多元弱酸(或弱碱)在水溶液中的解离是分步进行的, 溶液中的 H^+ (或 OH^-) 浓度则主要由第一步解离决定。

4) 同离子效应和缓冲溶液

(1) 同离子效应: 在弱酸(或弱碱)溶液中, 加入与弱酸(或弱碱)解离后具有相同离子的易溶强电解质, 使弱酸(或弱碱)的解离度降低。

(2) 缓冲溶液: 由共轭酸及共轭碱组成。能抵抗外来少量强酸、强碱或稍加稀释而使溶液 pH 基本保持不变。

(3) 缓冲溶液的 pH 计算公式

弱酸-弱酸盐体系 $\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus(\text{HA}) - \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{NaA})}$

弱碱-弱碱盐体系 $\text{pOH} = \text{p}K_b^\ominus - \lg \frac{c(\text{BOH})}{c(\text{B}^+)}$

2. 沉淀的生成与溶解

1) 溶度积与溶解度

(1) 溶度积常数(溶度积): 在难溶强电解质的饱和溶液中, 温度一定时, 各离子相对浓度幂次方的乘积为一常数, 用符号 $K_{\text{sp}}^\ominus$ 表示。

(2) 溶解度: 在一定温度下, 难溶电解质饱和溶液的浓度。

(3) 在一定温度下, 难溶电解质 $M_m A_n$ 在水中的溶解度为 $s \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 标准溶度积常数与溶解度之间的关系为

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{M}_m\text{A}_n) = [\text{c}(\text{M}^{n+})]^m \cdot [\text{c}(\text{A}^{m-})]^n = (m \times s)^m \cdot (n \times s)^n = m^m n^n s^{m+n}$$

2) 溶度积规则

$Q_c < K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 溶液未饱和, 无沉淀析出;

$Q_c = K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 溶液饱和, 沉淀既不析出, 也不溶解;

$Q_c > K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 溶液过饱和, 有沉淀析出。

3) 沉淀的生成

在难溶强电解质溶液中, 如果离子积(Q_c)大于该难溶强电解质的溶度积 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 时, 则有沉淀生成。

4) 沉淀的溶解

在难溶强电解质溶液中, 如果离子积(Q_c)小于该难溶强电解质的溶度积 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 时, 则有沉淀溶解。使沉淀溶解的方法主要有: 生成弱电解质法、氧化还原法、生成配合物法、转化法。

3. 配合物的生成与解离

1) 配合物的组成

配合物由内界(由中心离子和一定数目的配位体组成)和外界组成。

2) 配合物的命名

(1) 先命名配位体, 再命名中心离子, 配位体和中心离子之间用“合”字连接, 配位体的数目用中文数字(一、二、三等)表示, 中心离子的氧化值用罗马数字加括号表示。具体格式为

中文数字-配位体-合-中心离子(罗马数字)

(2) 若内界中含有两种以上的配位体, 则不同配位体之间用圆点“·”隔开。配位体命名的顺序: 先离子后分子; 先无机后有机; 先简单后复杂。

(3) 同类配位体的名称, 按配位原子元素符号的英文字母顺序排列。

3) 配离子的不稳定常数和稳定常数

(1) 不稳定常数

对任一配位解离平衡 $\text{ML}_n \rightleftharpoons \text{M} + n\text{L}$

$$\text{配合物 } \text{ML}_n \text{ 的不稳定常数 } K_{\text{不稳}}^{\ominus} = \frac{[\text{c}(\text{M})] \cdot [\text{c}(\text{L})]^n}{[\text{c}(\text{ML}_n)]}$$

不稳定常数 $K_{\text{不稳}}^{\ominus}$ ($K_{\text{unst}}^{\ominus}$) 数值越大, 说明解离的倾向越大, 配离子越不稳定。

(2) 稳定常数

对任一配位解离平衡 $\text{ML}_n \rightleftharpoons \text{M} + n\text{L}$

$$\text{配合物 } \text{ML}_n \text{ 的稳定常数 } K_{\text{稳}}^{\ominus} = \frac{[\text{c}(\text{ML}_n)]}{[\text{c}(\text{M})] \cdot [\text{c}(\text{L})]^n}$$

稳定常数 $K_{\text{稳}}^{\ominus}$ ($K_{\text{st}}^{\ominus}$) 数值越大, 说明生成配离子的倾向越大, 而解离的倾向则越小, 配离子越稳定。

(3) 稳定常数与其不稳定常数互为倒数关系

$$K_{\text{稳}}^{\ominus} = \frac{1}{K_{\text{不稳}}^{\ominus}}$$

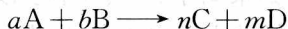
(六) 化学反应速率

1. 浓度对反应速率的影响

1) 基元反应的速率方程——质量作用定律

在一定温度下,基元反应的反应速率与反应物浓度幂的乘积成正比,浓度幂指数等于基元反应中各反应物的化学计量数。

对一般的基元反应



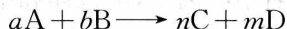
反应速率方程为

$$v = kc^a(A) \cdot c^b(B)$$

式中, $c(A)$ 和 $c(B)$ 分别为反应物 A 和 B 的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;浓度的指数 a 和 b (各反应物的化学计量数)分别为 A 或 B 的分反应级数,反应级数为 $a+b$; k 为反应速率常数,其单位取决于反应级数。

2) 非基元反应的速率方程

对一般的非基元反应



反应速率方程为

$$v = kc^x(A) \cdot c^y(B)$$

式中, x 和 y 需要实验推导。浓度的指数 x 和 y 分别为 A 或 B 的分反应级数,该反应的级数为 $x+y$ 。 k 为反应速率常数,其单位取决于反应级数。

2. 温度对反应速率的影响

阿伦尼乌斯方程

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

3. 催化剂对反应速率的影响

催化剂通过改变反应的历程,降低活化能的方法提高反应速率。

二、要点及难点

(一) 要点

(1) 理解系统和环境的概念,理解系统的状态、标准状态、状态函数及其特点。

(2) 理解 $\Delta_f H_m^{\ominus}(T)$ 、 $S_m^{\ominus}(T)$ 、 $\Delta_f G_m^{\ominus}(T)$ 、 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$ 、 $\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$ 的意义,掌握它们的计算。

(3) 盖斯定律及其应用,掌握利用热力学函数表计算标准状态下化学反应的焓变、熵变,掌握利用 $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus}$ 以及 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + 2.303RT \lg J$ 计

算吉布斯自由能变,能够使用吉布斯自由能变判断化学反应进行的方向。

(4) 理解标准平衡常数的意义,掌握有关化学平衡的计算;理解平衡等温式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus(T)$ 的意义与应用;多重平衡规则的应用;化学平衡移动方向的判断。

(5) 理解酸碱质子理论;理解一元弱酸、弱碱电解质溶液的解离平衡规律,并会利用解离常数计算弱电解质溶液中有关离子的浓度;熟悉多元弱酸分步解离的特点;掌握同离子效应和缓冲溶液的概念,能熟练计算缓冲溶液的 pH。

(6) 理解多相离子平衡、沉淀-溶解平衡、溶度积的意义,掌握溶解度和溶度积的关系及有关计算;掌握溶度积规则及其应用。

(7) 掌握配合物的基本概念、组成、命名和分类,掌握配离子解离平衡特点及配离子解离平衡移动规律和实际应用。

(8) 理解化学反应速率、基元反应、反应级数、活化能等概念;运用质量作用定律对基元反应的反应速率进行有关计算;掌握浓度、温度、催化剂对反应速率的影响。

(二) 难点

(1) 焓、熵、吉布斯自由能等概念的物理意义及其计算;反应自发进行方向的判断。

(2) 同离子效应等影响电离平衡移动的因素;各种体系中 $c(\text{H}^+)$ 的计算、溶度积常数的计算及相关公式的掌握和应用。

(3) 混合体系及多相平衡体系中化学平衡的计算、多重平衡规则的应用,以及相关离子浓度的计算,如缓冲溶液中生成沉淀、缓冲溶液中沉淀溶解、沉淀生成配离子等复杂综合计算。

(4) 计算题中未知物种的设置。设置 x 时,尽量设置低浓度物质的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,这样计算时可以忽略而采用近似计算,从而避免高次方程的产生。但要注意,近似计算时必须进行合理性验证。

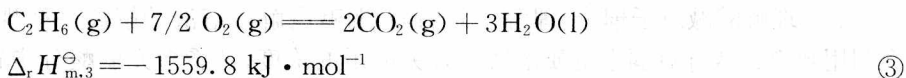
第二节 典型例题分析

例 1.1 热力学标准态的含义? 为什么要确定热力学标准态?

【解答】 热力学标准态是指在温度 T (但没有限定温度) 和标准压力 ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$) 下物质所处状态。而对纯理想气体热力学标准态是指该气体处于标准压力 ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$) 下的状态。混合理想气体中任一组分的标准态是指该组分气体的分压为 $p^\ominus$ 时的状态。因为化学反应中的能量以及状态函数改变是受许多条件 (如温度、压力、浓度、聚集状态等) 的影响,为了比较方便,国际上规定了物质的热

力学标准态。

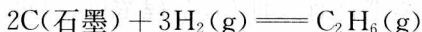
例 1.2 已知下列反应的化学反应热



计算 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus$ 。

【分析】 由于石墨和氢气均为稳定单质,根据标准摩尔生成焓的定义,由它们反应生成 1 mol $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 时的 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 就是 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus$ 。因此,要首先写出由石墨和氢气生成 1 mol $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 时总反应的方程式,然后找到总反应方程用已知热效应的各反应方程表达的数学式,再利用盖斯定律求未知反应热效应。

【解答】 由石墨和氢气生成 1 mol $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 时,总反应④



在反应①、②和③中出现的 O_2 、 CO_2 和 H_2O ,在总反应中并未出现,因此需要将反应①、②和③进行线性组合时消除 O_2 、 CO_2 和 H_2O 项。

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

根据盖斯定律 $\Delta_r H_{\text{m},4}^\ominus = 2\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus + 3\Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus - \Delta_r H_{\text{m},3}^\ominus$

所以 $\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6) = \Delta_r H_{\text{m},4}^\ominus$

$$\begin{aligned} &= 2 \times (-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 3 \\ &\quad \times (-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-1559.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -84.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 1.3 铝热反应是一种利用铝的还原性与某些金属氧化物(如 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等)在高温条件下发生反应获得高熔点金属单质的方法。可以用来焊接钢轨等大截面钢材部件。应用公式 $\Delta_r G_{\text{m}}^\ominus = \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus - T\Delta_r S_{\text{m}}^\ominus$, 计算下列反应的 $\Delta_r G_{\text{m}}^\ominus(298.15 \text{ K})$, 并判断反应在 298.15 K 及标准态下能否自发向右进行。



【解答】 $8\text{Al}(\text{s}) + 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 9\text{Fe}(\text{s})$

$$\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 0 \quad -1118.4 \quad -1675.7 \quad 0$$

$$S_{\text{m}}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 28.3 \quad 146.4 \quad 50.9 \quad 27.3$$

$$\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus = [4\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) + 9\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{Fe}, \text{s})]$$

$$- [3\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) + 8\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{Al}, \text{s})]$$

$$= 4 \times (-1675.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 3 \times (-1118.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -3347.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{\text{m}}^\ominus = [4S_{\text{m}}^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) + 9S_{\text{m}}^\ominus(\text{Fe}, \text{s})]$$