



Putong Huaxue Xuexi Zhidao

China University of Mining and Technology Press

责任编辑 李 敬

封面设计 肖新生



ISBN 978-7-5646-1077-7



9 787564 610777

定价：20.00 元

高等学 规划教材

普通化学学习指导

主 编 李国祥 王震平 元 清

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书共7章,包括三部分内容:第一部分为各章节重点内容归纳与总结;第二部分为各章节综合习题及答案,题型包括选择题、填空题、判断是非题、简答题和计算题;第三部分为普通化学模拟试题及答案。本书内容丰富,涉及的知识面较广,习题和测试题难度适宜,综合性强,通过练习可使学生掌握每章的基本概念和基本原理,掌握解题的方法和技巧,力求培养学生自学能力和创新能力。

本书可作为工科类大学学生学习普通化学和大学化学时的辅助教材,也可供基础无机化学课程学习参考。本书也可以作为报考研究生的复习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

普通化学学习指导/李国祥,王震平,元清主编. —徐州:中国矿业大学出版社,2011.6
ISBN 978 - 7 - 5646 - 1077 - 7

I. ①普… II. ①李… ②王… ③元… III. ①普通化学—研究生—入学考试—自学参考资料 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 103079 号

书 名 普通化学学习指导
主 编 李国祥 王震平 元 清
责任编辑 李 敬
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 8 字数 192 千字
版次印次 2011 年 6 月第 1 版 2011 年 6 月第 1 次印刷
定 价 20.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

普通化学是高等学校工科类专业素质教育中必不可少的一门基础课程,为了便于学生学习和掌握必要的基本概念,启迪科学思维,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,编写出版了与工科类《普通化学》相配套的教学辅导书《普通化学学习指导》。

本书在编写上保持了普通化学课程的教学体系,共分7章,包含2个模块:

1. 知识点归纳。简要归纳了该章节《普通化学》课程的基本知识点,以便对各章的内容有个全面的了解。

2. 综合测试题。设置了相当数量的典型习题,此类题覆盖面广、题量大、题型多,可使所学知识更加系统化。教材对每一道题做了详尽的解答,使学生充分理解《普通化学》的基本知识,掌握解题的思路和方法,提高分析问题和解决问题的能力。

本书还选编了10套模拟试卷并给出答案。经过这些试题的练习,学生既可以测试自己对各章内容掌握的程度,又可以有针对性地复习。

参加本书编写工作的有:李国祥(第1、5、6章)、王震平(第2、3、4章,模拟试题1~5),元清(模拟试题6~10)。全书由李国祥负责统稿。

本书虽然经过多次审核,但一定还有不妥甚至错误之处,恳请广大读者批评指正。

编 者

2011年4月

目 录

1 热化学	1
2 化学反应的基本原理	8
3 水化学.....	27
4 电化学与金属腐蚀.....	41
5 物质结构基础.....	53
6 元素化学与无机材料.....	67
附录 普通化学模拟题	80

1 热 化 学

【重要的基本概念】

系统与相;状态函数及其特点;过程与可逆过程;化学计量数与反应进度;热力学能、热和功;焓;标准状态;标准摩尔反应焓变和标准摩尔生成焓

本章主要公式及定律如下。

(1) 反应进度 ξ 的定义式

$$d\xi = \nu_B^{-1} dn_B$$

式中, ν_B 为 B 的化学计量数, 对反应物取负值, 对产物取正值; ξ 的 SI 单位为 mol。

对于有限的变化, 有

$$\Delta\xi = \Delta n_B / \nu_B$$

(2) 摩尔反应热

$$q_m = q / \xi$$

注意: 右下标“m”不代表“1 mol 物质的量”, 而是“1 mol 反应进度”。

(3) 用弹式热量计来测量定容反应的热效应

$$q_v = -[C_{(H_2O)} \Delta T + C_b \Delta T] = -\sum C \cdot \Delta T$$

如果反应中没有气态物质参加或生成, 或者反应前后气体分子总数没有发生改变, 则测得的反应热效应可认为既是等容热效应(q_v), 也是等压热效应(q_p)。如果反应前后气体分子总数发生改变, 则测定的是等容热效应(q_v)。

通常反应热效应若不特别说明, 都是指等压热效应。

(4) 热力学第一定律

数学表达式

$$\Delta U = q + w$$

在任何过程中能量是不会自生自灭的, 只能从一种形式转化为另一种形式, 在转化过程中能量的总值不变, 这就是能量守恒定律, 又称为能量守恒与转化定律。将能量守恒定律应用于热力学中即称为热力学第一定律。

(5) 焓的定义式

$$H \equiv U + pV$$

焓是广度性质的状态函数, 因为系统的热力学能绝对值目前无法知道, 所以也无法知道焓的绝对值。

(6) 恒容、不做非体积功的封闭系统中

$$\Delta U = q_v$$

即系统在等容过程中吸收的热全部用以增加热力学能。

(7) 恒压、不做非体积功的封闭系统中

$$\Delta H = q_p$$

即系统在等压过程中吸收的热全部用于使焓增加。

(8) 盖斯(Hess)定律

在恒容或恒压条件下, 化学反应的反应热只与反应的始态和终态有关, 而与变化的途径无关。据此, 可计算一些很难直接用或尚未用实验方法测定的反应热效应。

(9) 化学反应摩尔定压热和摩尔定容热之间关系式

$$q_p - q_v = \Delta n(B, g) \cdot RT \quad \text{或} \quad \Delta_r H - \Delta_r U = \Delta n(B, g) \cdot RT$$

$$q_{p,m} - q_{v,m} = \sum_B \nu(B, g) \cdot RT \quad \text{或} \quad \Delta_r H_m - \Delta_r U_m = \sum_B \nu(B, g) \cdot RT$$

式中, $\Delta n(B, g)$ 是反应前后气体的物质的量之差值; $\sum_B \nu(B, g)$ 为反应前后气态物质化学计量数的变化; R 为摩尔气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

(10) 标准摩尔生成焓和反应的标准摩尔焓变

根据盖斯定律, 在 298.15 K 时反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 可由生成物和反应物的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_{m,B}^\ominus(298.15 \text{ K})$ 求得。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298.15 \text{ K})$$

(11) 反应的焓变与温度的精确计算关系

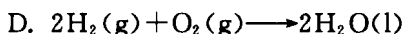
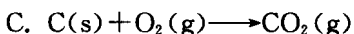
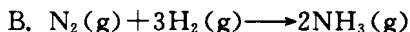
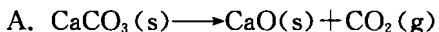
请参考基尔霍夫(Kirchhoff)定律。一般情况下认为当反应物或产物没有随温度改变而发生聚集状态的变化时, 反应的焓变基本不随温度而变, 即

$$\Delta_r H(T) \approx \Delta_r H(298.15 \text{ K})$$

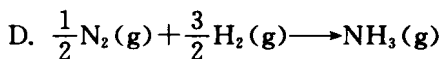
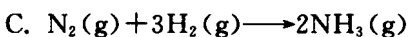
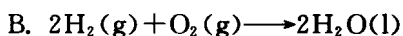
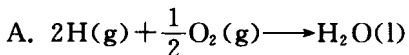
【综合练习】

一、单选题

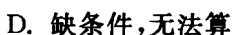
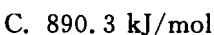
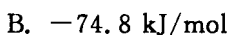
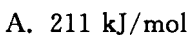
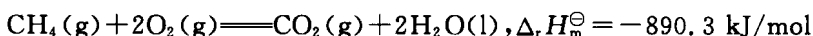
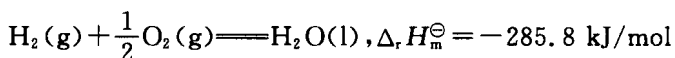
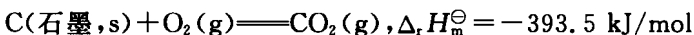
1. 在下列反应中, $q_p = q_v$ 的反应为()



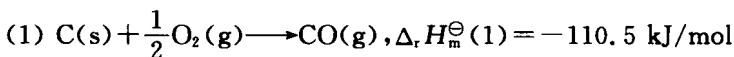
2. 下列各反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 值中, 恰为化合物标准摩尔生成焓的是()

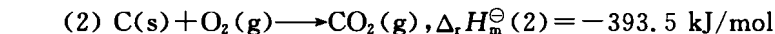


3. 由下列数据确定 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 为()



4. 已知:





则在标准状态下 25 °C 时, 1 000 L 的 CO 的发热量是()

- A. 504 kJ/mol
B. 383 kJ/mol
C. 22 500 kJ/mol
D. 1.16×10^4 kJ/mol

5. 某系统由 A 态沿途径 I 到 B 态放热 100 J, 同时得到 50 J 的功; 当系统由 A 态沿途径 II 到 B 态做功 80 J 时, q 为()

- A. 70 J B. 30 J C. -30 J D. -70 J

6. 环境对系统做 10 kJ 的功, 而系统失去 5 kJ 的热量给环境, 则系统的热力学能改变量为()

- A. -15 kJ B. 5 kJ C. -5 kJ D. 15 kJ

7. 表示 CO_2 生成热的反应是()

- A. $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}), \Delta_r H_m^\ominus = -238.0 \text{ kJ/mol}$
 B. $\text{C}(\text{金刚石}, \text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}), \Delta_r H_m^\ominus = -395.4 \text{ kJ/mol}$
 C. $2\text{C}(\text{金刚石}, \text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}), \Delta_r H_m^\ominus = -787.0 \text{ kJ/mol}$
 D. $\text{C}(\text{石墨}, \text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}), \Delta_r H_m^\ominus = -393.5 \text{ kJ/mol}$

8. 298.15 K 时, $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 q_{pm} 与 $q_{\text{v,m}}$ 之差 (kJ/mol) 是 ()

- A. -3.7 B. 3.7 C. 1.2 D. -1.2

9. 在下列哪种情况时,真实气体的性质与理想气体相近? ()

- A. 低温高压 B. 高温低压 C. 低温低压 D. 高温高压

10. 反应 $2\text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = 184.9 \text{ kJ/mol}$, 这意味着()

- A. 该反应为吸热反应
B. $\text{HCl}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为负值
C. 该反应体系是均相体系
D. 上述三种说法均正确

二、填空题

1. 25 °C 下在恒容量热计中测得: 1 mol 液态 C_6H_6 完全燃烧生成液态 H_2O 和气态 CO_2 时, 放热 3 263.9 kJ, 则 ΔU 为 _____, 若在恒压条件下, 1 mol 液态 C_6H_6 完全燃烧时的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 _____。

2. 已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -286 \text{ kJ/mol}$, 则反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$, 在标准状态下的反应热效应 = _____, H_2 的标准摩尔燃烧焓 = _____。

3. 298 K, 标准状态下, 1 g Al 在氧气中完全燃烧, 放热 31 kJ, 则 298 K 时 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓等于 _____。 $\{M(\text{Al})=27 \text{ g/mol}\}$

4. 葡萄糖在氧气中完全燃烧: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\Delta_r H_m = -2816 \text{ kJ/mol}$, 其在人体内的代谢作用, 反应历程则复杂得多, 但最终也生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。1 g 葡萄糖在人体内代谢, 放热 kJ 。{ $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g/mol}$ }

5. 下列关于热力学函数的表述中正确的是_____。

- (1) 内能是物质内部所包含的全部能量
- (2) 内能的绝对值可以通过实验进行测定得到

(3) 温度是一个状态函数

(4) 反应焓变的数值等于该反应的等压反应热,因此焓的本质就是热

(5) 热和功都不是状态函数

6. 标准状态下, 1 mol Hg(l) 在沸点 (630 K) 蒸发, 其标准摩尔蒸发焓为 54.56 kJ/mol, 求: 汞蒸发过程中所吸收的热量 $q =$ _____; 对环境做功 $w =$ _____; $\Delta_r U_m^\ominus =$ _____。

三、判断题

1. 碳酸钙的生成焓等于 $\text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$ 的反应焓。()

2. 单质的生成焓等于零, 所以它的标准熵也等于零。()

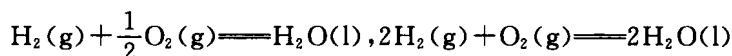
3. 热力学第一定律的数学表示式 $\Delta U = q + w$ 适用于包括电功在内的一切宏观变化过程。()

4. 因为 $q_p = \Delta H$, 而 ΔH 与变化途径无关, 是状态函数, 所以 q_p 也是状态函数。()

5. 理想气体状态方程仅在足够低的压力和较高的温度下才适合于真实气体。()

6. 已知下列过程的热化学方程式为 $\text{UF}_6(\text{l}) \longrightarrow \text{UF}_6(\text{g})$, $\Delta_r H_m^\ominus = 30.1 \text{ kJ/mol}$, 则此温度时蒸发 1 mol $\text{UF}_6(\text{l})$, 会放出热 30.1 kJ。()

7. 在定温定压条件下, 下列两个生成液态水的化学方程式所表达的反应放出的热量是一相同值。()



8. 功和热是在系统和环境之间的两种能量传递方式, 在系统内部不讨论功和热。()

9. 反应的 ΔH 就是反应的热效应。()

四、简答题

1. 100 g 铁粉在 25 °C 溶于盐酸生成氯化亚铁(FeCl_2)。

(1) 这个反应在烧杯中发生;

(2) 这个反应在密闭贮瓶中进行。

两种情况相比, 哪个放热较多? 简述理由。

2. 下列纯态单质中, 哪些单质的标准摩尔生成焓不等于零?

(1) 金刚石 (2) O_3 (臭氧) (3) $\text{Br}_2(\text{l})$ (4) Fe(s) (5) Hg(g) (6) 石墨

五、计算题

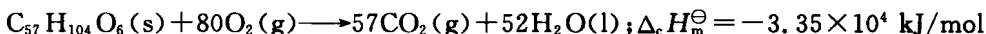
1. $\text{CO(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, 由 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据计算反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$, $p\Delta V$ 和 ΔU 值。

2. 利用 298.15 K 时有关物质的标准摩尔生成热的数据, 计算下列反应在 298.15 K 及标准态下的恒压热效应。

(1) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO(g)} \longrightarrow 3\text{FeO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$

(2) $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO(g)} + 6\text{H}_2\text{O(l)}$

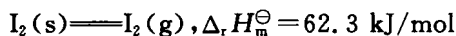
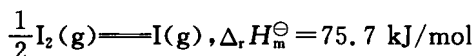
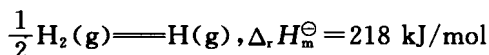
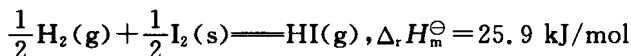
3. 甘油三油酸酯是一种典型的脂肪, 它在人体内代谢时发生下列反应:



如果上述反应热效应的 40% 可用做肌肉活动的能量, 试计算 1 kg 这种脂肪在人体内代

谢时将获得的肌肉活动的能量。

4. 已知下列反应的焓变为:



计算反应 $\text{H}(\text{g}) + \text{I}(\text{g}) = \text{HI}(\text{g})$ 的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

5. 450 g 水蒸气在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 100°C 下凝结成水。已知在 100°C 时水的蒸发热为 2.26 kJ/g 。求此过程的 w 、 q 、 ΔU 和 ΔH 。

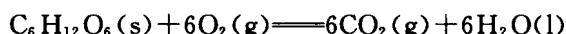
6. 为减少对环境的污染和提高热效率,城市中可将煤炭在煤气厂先转化为 CO ,再将 CO 输送到用户做燃料使用。将一定质量的煤炭:

(1) 直接作为燃料完全燃烧;

(2) 先转化为 CO 后,再以 CO 为燃料。

若反应均在定压条件下进行,定性分析以上两种情况中,哪种燃料放热较多? 已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) < 0$ 。(不需再查阅有关数据)

7. 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)完全燃烧的热化学方程式为:



其反应的 $q_p = -2820 \text{ kJ/mol}$ 。当葡萄糖在人体内氧化时,上述反应约 30% 可用做肌肉的活动能量。试估计一食匙葡萄糖(3.8 g)在人体内氧化时,可获得肌肉活动的能量。

8. 利用 CaCO_3 、 CaO 和 CO_2 的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 数据,估算煅烧 1 000 kg 石灰石(以纯 CaCO_3 计)成为生石灰所需热量。在理论上要消耗多少燃料煤(以标准煤的热值估算)?

9. 通过吸收气体中含有的少量乙醇可使 K_2CrO_7 酸性溶液变色(从橙红色变为绿色),以检验汽车驾驶员是否酒后驾车(违反交通规则)。其化学反应可表示为 $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 16\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \rightleftharpoons 4\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 11\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$, 试利用标准摩尔生成焓数据求该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 。

参考答案:

一、单选题

1. C 2. D 3. B 4. D 5. B 6. B 7. D 8. A 9. B 10. D

二、填空题

1. -3263.9 kJ 、 -3267.6 kJ/mol

2. 286 kJ/mol 、 -286 kJ/mol

3. -1674 kJ/mol

4. 15.6

5. (1)、(3)、(5)

6. (1) Hg 在恒温恒压下蒸发, $q = \Delta_r H_m^\ominus = 54.56 \text{ kJ/mol}$

$$(2) w = p\Delta V = \Delta nRT = 1 \times 8.31 \times 10^{-3} \times 630 = 5.24 \text{ kJ/mol}$$

$$(3) \Delta_r U_m^\ominus = q - w = 54.56 - 5.24 = 49.32 \text{ kJ/mol}$$

三、判断题

1. $\times$ 2. $\times$ 3. $\times$ 4. $\times$ 5. $\checkmark$ 6. $\times$ 7. $\times$ 8. $\checkmark$ 9. $\times$

四、简答题

1. $q_p = q_v + \Delta nRT$, 第(1)种情况放热量为 q_p , 第(2)种情况为 q_v , 因为变化过程有气体产生, Δn 为正值。所以情况(2)放热多于(1)。

2. (1)、(2)、(5)

五、计算题

1. 解: $\Delta_r H_m^\ominus = -282.99 \text{ kJ/mol}$

$$p\Delta V = 1.239 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U = -281.8 \text{ kJ/mol}$$

2. 解: (1) 19.01 kJ/mol ; (2) -1169.54 kJ/mol

3. 解得能量为: $(1000 \text{ g}/884 \text{ g/mol}) \times 3.35 \times 10^4 \text{ kJ/mol} \times 40\% = 1.52 \times 10^4 \text{ kJ}$

4. 解: 待求的反应 = 反应(1) - 反应(2) - 反应(3) - $\frac{1}{2}$ 反应(4)

按 Hess 定律, 有:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2) - \Delta_r H_m^\ominus(3) - \frac{1}{2} \Delta_r H_m^\ominus(4) \\ &= 25.9 - 218 - 75.7 - 62.3 \times \frac{1}{2} = -299 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

5. 解: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta n(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -450 \text{ g}/18 \text{ g/mol} = -25.0 \text{ mol}$$

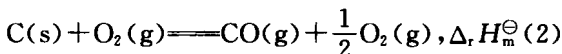
忽略液态水的体积:

$$w = -p\Delta V = -\Delta nRT = 25.0 \text{ mol} \times 0.0083 \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)} \times 373 \text{ K} = 77.4 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = q_p = q = -2.26 \text{ kJ} \times 450 \text{ g} = -1017 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = w + q = -939.6 \text{ kJ}$$

6. 解: $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}), \Delta_r H_m^\ominus(1)$



由题意知, $\Delta_r H_m^\ominus(1) < 0, \Delta_r H_m^\ominus(2) < 0, \Delta_r H_m^\ominus(3) < 0$

因为 $\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_r H_m^\ominus(2) + \Delta_r H_m^\ominus(3)$

$$\Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(3) = \Delta_r H_m^\ominus(2) < 0$$

即以煤炭直接做燃料时放热较多。

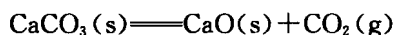
7. 解: 因为葡萄糖摩尔质量是 $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180.155 \text{ g/mol}$, 所以 3.8 g 葡萄糖可放热 $q = -2820 \text{ kJ/mol} \times 3.8 \text{ g}/180.155 \text{ g/mol} = -59.48 \text{ kJ}$

可以提供的能量为:

$$E = q \times 30\% = -59.48 \text{ kJ} \times 30\% = -17.85 \text{ kJ}$$

因此,获得肌肉活动的能量 $E=17.85 \text{ kJ}$

8. 解: CaCO_3 的摩尔质量 $M(\text{CaCO}_3)=100.086 \text{ g/mol}$, 反应式为



$$\Delta_f H_{\text{m},\text{B}}^\ominus(298.15 \text{ K}) \quad -1206.92 \quad -635.09 \quad -393.509$$

$$\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(298.15 \text{ K})=(-635.09-393.509+1206.92)=178.32 \text{ (kJ/mol)}$$

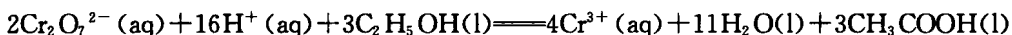
因此,所需热量为:

$$q_p=178.32 \text{ kJ/mol} \times 1000 \times 10^3 \text{ g}/100.086 \text{ g/mol}=1.78 \times 10^6 \text{ kJ}$$

若耗煤量按高发热值计算,即 $29.3 \text{ kJ/g}=29300 \text{ kJ/kg}$,则理论用煤量为:

$$m=1.78 \times 10^6 \text{ kJ}/29300 \text{ kJ/kg}=60.8 \text{ kg}$$

9. 解:根据反应式查得 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(298.15 \text{ K})$ 数据为:



$$\begin{array}{ccccccc} -1490.3 & 0 & -277.69 & -1999.1 & -285.83 & & -484.5 \end{array}$$

$$\Delta_r H_{\text{m},\text{B}}^\ominus(298.15 \text{ K})=(-1999.1 \times 4-285.83 \times 11-484.5 \times 3+1490.3 \times 2+277.69$$

$$\times 3) \text{ kJ/mol}=-8780.4 \text{ kJ/mol}$$

2 化学反应的基本原理

【重要的基本概念】

自发过程;熵的概念与熵的统计热力学意义;标准摩尔熵与标准摩尔反应熵变;吉布斯函数的概念;标准摩尔生成吉布斯函数与标准摩尔反应吉布斯焓变;反应熵与标准平衡常数;反应速率与反应级数;质量作用定律,基元反应;半衰期;活化能与活化分子

2.1 主要公式及定律

2.1.1 熵的统计热力学定义——玻耳兹曼(Boltzmann)公式

$$S = k \ln \Omega$$

式中, k 称为玻耳兹曼常数, $k = R/L \approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; Ω 是实现某种状态的微观状态数,即热力学概率。

2.1.2 热力学第二定律统计表达——熵增加原理

$$\Delta S_{\text{隔离}} \geq 0$$

上式表明:在隔离系统中,自发过程必伴随着熵值增加。

2.1.3 热力学第三定律

$$S(0 \text{ K, 完整晶体}) = 0$$

即“在 0 K 时,任何完整晶体的熵等于零”。

2.1.4 标准摩尔熵和标准摩尔反应熵变

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298.15 \text{ K})$$

2.1.5 一般情况下认为当反应物或产物没有随温度改变而发生聚集状态的变化时,反应的熵变基本不随温度而变,即

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

2.2 化学反应的方向与吉布斯(Gibbs)函数

2.2.1 吉布斯函数

$$G \equiv H - TS$$

2.2.2 吉布斯等温方程式

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad \text{或} \quad \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

注意在查热力学数据时单位的统一性。

2.2.3 最小自由能原理

$\Delta G < 0$ 自发过程

$\Delta G = 0$ 平衡状态

$\Delta G > 0$ 正向非自发过程

2.2.4 热力学等温方程式

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q$$

其中,压力熵 Q 展开式为: $Q = \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$

2.2.5 转变温度 T_c

$$T_c = \Delta H / \Delta S \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) / \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

2.2.6 道尔顿(Dalton)分压定律

$$p = \sum p_i$$

在此,分压是指同一温度下,各种气体单独存在并占有与混合气体相同体积时所具有的压力。

2.2.7 阿马格(Amagat)分体积定律

$$V = \sum V_i$$

在此,分体积是指同一温度下,各种气体单独存在并具有与混合气体相同压力时所占有的体积。

2.3 化学平衡

2.3.1 标准平衡常数表达式

$$K^\ominus = \prod_B (p_B^{\text{eq}}/p^\ominus)^{\nu_B}$$

2.3.2 标准平衡常数定义式

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

应用时注意 R 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的单位的统一。

2.3.3 温度对标准平衡常数的影响——范特霍夫(J. H. van't Hoff)等压方程式

$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad \text{或} \quad \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

应用时注意 R 与 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的单位的统一。

2.3.4 化学平衡的移动

浓度或压力的改变,可能改变反应的 Q 而不改变 $K^\ominus$;

温度的改变会改变反应的 $K^\ominus$ 。

2.4 化学反应的速率

2.4.1 质量作用定律——仅适用于基元反应

对于基元反应:



速率方程写作:

$$v = k C_A^a C_B^b$$

2.4.2 一级反应的速率方程

$$\ln[c] = -kt + \ln[c_0] \quad \text{或} \quad \ln \frac{c_0}{c} = kt$$

2.4.3 一级反应半衰期

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

2.4.4 温度对速率常数的影响——阿仑尼乌斯(S. A. Arrhenius)公式

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$\ln[k] = -\frac{E_a}{RT} + \ln[A] \quad \text{或} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

【综合练习】

第一节 化学反应方向试题

一、判断题

1. 对于 $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 273.15 K、101.325 kPa 时, $\Delta_r G_m = 0$ kJ/mol。 ()
2. 已知 850 °C 时, 反应: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $K^\ominus = 0.50$ 。当温度不变, 密闭容器中有足够多的 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 和 $\text{CaO}(\text{s})$, 则系统能达到平衡。 ()
3. $\Delta_r S$ 为正值反应均是自发反应。 ()

二、选择题

1. 某反应 $\text{A}_2\text{B}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{A}(\text{s}) + \text{B}(\text{g})$, 在高温时为自发的, 其逆反应在低温时自发进行, 由此可知该反应的 ()
 - A. $\Delta_r H_m < 0, \Delta_r S_m < 0$
 - B. $\Delta_r H_m > 0, \Delta_r S_m > 0$
 - C. $\Delta_r H_m > 0, \Delta_r S_m < 0$
 - D. $\Delta_r H_m < 0, \Delta_r S_m > 0$
2. 在一个大气压力和 373 K 下, 水蒸气凝聚为液态水时体系中应是 ()
 - A. $\Delta H = 0$
 - B. $\Delta S = 0$
 - C. $\Delta G = 0$
 - D. $\Delta U = 0$
3. 下述叙述中正确的是 ()
 - A. 在恒压下, 凡是自发的过程一定是放热的
 - B. 因为焓是状态函数, 而恒压反应的焓变等于恒压反应热, 所以热也是状态函数
 - C. 单质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 都为零
 - D. 在恒温恒压条件下, 体系自由能减少的过程都是自发进行的
4. 常压下一10 °C 过冷水变成 -10 °C 的冰, 在此过程中, ΔG 和 ΔH 的变化是 ()
 - A. $\Delta G < 0, \Delta H > 0$
 - B. $\Delta G > 0, \Delta H > 0$
 - C. $\Delta G = 0, \Delta H = 0$
 - D. $\Delta G < 0, \Delta H < 0$
5. 下列物质中可以认为具有最大摩尔熵的是 ()
 - A. $\text{Li}(\text{g})$
 - B. $\text{Li}(\text{s})$
 - C. $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
 - D. $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$
6. 室温下, 稳定状态的单质的标准摩尔熵为 ()
 - A. 零
 - B. 1 J/(mol · K)
 - C. 大于零
 - D. 小于零
7. 25 °C 时 NaCl 在水中的溶解度约为 6 mol/dm³, 若在 1 dm³ 水中加入 1 mol NaCl , 则 $\text{NaCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{NaCl}(\text{aq})$ 的 ()
 - A. $\Delta S > 0, \Delta G > 0$
 - B. $\Delta S > 0, \Delta G < 0$
 - C. $\Delta G > 0, \Delta S < 0$
 - D. $\Delta G < 0, \Delta S < 0$
8. 298 K, 往 1 dm³ 水中加入 1 mol 固体 NaCl , 则溶解过程的 ()
 - A. $\Delta G > 0, \Delta S > 0$
 - B. $\Delta G < 0, \Delta S > 0$
 - C. $\Delta G > 0, \Delta S < 0$
 - D. $\Delta G < 0, \Delta S < 0$
9. 冰的熔化热为 6 008 J/mol, 在 0 °C 时 1 mol 冰融化时的熵变为 ()
 - A. 334 J/(mol · K)
 - B. 22.0 J/(mol · K)
 - C. 0
 - D. -22.0 J/(mol · K)

10. 冰融化时,在下列各性质中增大的是()
 A. 蒸气压 B. 熔化热 C. 熵 D. 吉布斯自由能
11. 冰的熔化热为 330.5 J/g ,则 $1 \text{ g}, 0^\circ\text{C}$ 的水凝固为同温度的冰时,其熵变为()
 A. -330.5 J/g B. $-1.21 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$
 C. 0 D. $+1.21 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$
12. 水的汽化热为 44.0 kJ/mol ,则 1 mol 水蒸气在 100°C 时凝聚为液态水的熵变为()
 A. $118 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ B. $0.118 \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$
 C. 0 D. $-118 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$
13. 在 25°C 、 101 kPa 下发生下列反应:
 (1) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; (2) $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$
 其熵变分别为 ΔS_1 和 ΔS_2 ,则下列情况正确的是()
 A. $\Delta S_1 > 0, \Delta S_2 > 0$ B. $\Delta S_1 < 0, \Delta S_2 < 0$
 C. $\Delta S_1 < 0, \Delta S_2 > 0$ D. $\Delta S_1 > 0, \Delta S_2 < 0$
14. 恒温下,下列相变中, $\Delta_r S_m$ 最大的是()
 A. $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ B. $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 C. $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ D. $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
15. 下列反应中 $\Delta_r S_m$ 最大的是()
 A. $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ B. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
 C. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ D. $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
16. 下列过程中, ΔS 为负值的是()
 A. 液态溴蒸发变成气态溴 B. $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 C. 电解水生成 H_2 和 O_2 D. 公路上撒盐使冰融化
17. 某一反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 10.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_r S_m^\ominus = 0.0418 \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$,平衡时若各物质的分压均为 $p^\ominus$,则反应的温度约为()
 A. 0.25°C B. 25°C C. -22°C D. 无法确定
18. 下列反应中, $\Delta_r S_m^\ominus$ 值最大的是()
 A. $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
 B. $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$
 C. $\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
 D. $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
19. 下列物质在 0 K 时的标准熵为 0 的是()
 A. 理想溶液 B. 理想气体 C. 完美晶体 D. 纯液体
20. 关于熵,下列叙述中正确的是()
 A. 298 K 时,纯物质的 $S_m^\ominus = 0$
 B. 一切单质的 $S_m^\ominus = 0$
 C. 对孤立体系而言, $\Delta_r S_m > 0$ 的反应总是自发进行的
 D. 在一个反应过程中,随着生成物的增加,熵变增大
21. 有 20 g 水,在 100°C 、一个大气压下,若有 18 g 汽化为 100°C 、一个大气压下的水

蒸气,则()

- A. $\Delta G=0$ B. $\Delta G<0$ C. $\Delta G>0$ D. 无法判断

22. 等温、等压、非体积功为零情况下,如果一个反应的吉布斯自由能变为零,则反应()

- A. 能自发进行 B. 是吸热反应 C. 是放热反应 D. 处于平衡状态

23. 已知 $\text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)}$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$, 则此反应()

- A. 低温下是自发变化
B. 高温下是自发变化
C. 低温下是非自发变化, 高温下是自发变化
D. 任何温度下都是非自发的

24. 如果某反应的 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 则反应在标准状态下将()

- A. 自发进行 B. 处于平衡状态 C. 不进行 D. 是发热的

25. 若 $\text{CH}_4\text{(g)}$, $\text{CO}_2\text{(g)}$, $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 -50.8 kJ/mol , -394.4 kJ/mol , -237.2 kJ/mol , 则 298 K 时, $\text{CH}_4\text{(g)} + 2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ (kJ/mol) 为()

- A. -818 B. 818 C. -580.8 D. 580.8

26. 下列单质中, $\Delta_f G_m^\ominus$ 不为零的是()

- A. 石墨 B. 金刚石 C. 液态溴 D. 氧气

27. 某反应在标准态和等温等压条件下, 在任何温度都能自发进行的条件是()

- A. $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ B. $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$
C. $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ D. $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$

28. 某化学反应可表示为 $\text{A(g)} + 2\text{B(s)} \rightleftharpoons 2\text{C(g)}$ 。已知 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 下列判断正确的是()

- A. 仅常温下反应可以自发进行 B. 仅高温下反应可以自发进行
C. 任何温度下反应均可以自发进行 D. 任何温度下反应均难以自发进行

29. 液态水在 100°C 、 101 kPa 下蒸发, 下述正确的是()

- A. $\Delta U=0$ B. $\Delta H=0$ C. $\Delta G=0$ D. $\Delta S=0$

30. 已知 298 K 下, 下列反应的相关条件为:



起始压力/ kPa 100 100 1.00

$\Delta_f G_m^\ominus(\text{NH}_3\text{(g)}) = 16.64 \text{ kJ/mol}$, 由此可判断, 该反应()

- A. 不能自发进行 B. 处于平衡状态 C. 能自发进行 D. 无法判断

三、填空题

1. 汽车尾气中含有 CO 和 NO 。已知在 298 K 时, 反应 $\text{CO(g)} + \text{NO(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{(g)}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = -343.7 \text{ kJ/mol}$, 反应 $\text{CO(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = -257.1 \text{ kJ/mol}$, 则 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ/mol}$ 。

2. 液体沸腾时, 下列几种物理量中, 不变的是 ; 增加的是 ; 减少