



高等院校化学化工类专业系列教材

Inorganic and Analytical Chemistry

无机及分析化学 学习指导

■ 陈素清 梁华定 主编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社



13:00:00
013022670
高等院校化学化工类专业系列教材

061-43
64

Inorganic and Analytical Chemistry

无机及分析化学 学习指导

■ 陈素清 梁华定 主编



061-43
64



北航 C1631410



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学学习指导 / 陈素清, 梁华定主编.

— 杭州 : 浙江大学出版社, 2013. 1

ISBN 978-7-308-11011-2

I. ①无… II. ①陈… ②梁… III. ①无机化学—高等学校—教学参考资料②分析化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①061②065

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第006634号

无机及分析化学学习指导

陈素清 梁华定 主编

丛书策划 季 峥

责任编辑 季 峥 (really@zju.edu.cn)

封面设计 刘依群

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路148号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州林智广告有限公司

印 刷 浙江云广印业有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 16.75

字 数 430千

版 次 2013年1月第1版 2013年1月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-11011-2

定 价 30.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571) 88925591

前 言

本书是浙江大学出版社出版的高等院校化学化工类专业系列教材《无机及分析化学》(梁华定主编)的配套学习指导书,也是高等院校化学化工类专业学生学习无机及分析化学的辅导书。

本书章节顺序与教材完全一致,每一章由知识结构、重点知识剖析及例解、课后习题选解、自测题及答案四部分组成。知识结构部分采用框架图形式,对教材中的重要知识点进行系统串连,使每一章的知识点系统化、条理化和理论化,便以学生进行复习;重点知识剖析及例解部分按主要知识点分节,内容包括知识要求、评注和例题,对每一章的重点和难点内容结合例题进行分析、总结和归纳;课后习题选解部分按照教材各章习题的编号将全部题目及答案列出,这种作法保证了本书作为习题解答使用时的相对独立性;自测题及答案部分提供了各种类型的练习题及其详尽的解答。笔者对书中的简答题和计算题尽可能详细地进行解答,便以学生练习之后进行核对。

本书由台州学院陈素清、梁华定共同编写。《无机及分析化学》教材编写者提供了本书课后习题选解的部分内容,包括台州学院梁华定(第4章)、陈素清(第5章)、杨敏文(第6章)、李芳(第7章)和赵松林(第12章),湖州师范学院杨金田(第3章)、唐培松(第8章)和陈海锋(第9章),丽水学院王桂仙(第2章),衢州学院王玉林(第10章)和陈剑君(第11章)。台州学院无机及分析课程组的教师林勇强、闫振忠、任世斌分别阅读了本书一些章节的初稿,提出了许多宝贵的修改意见。

由于编者水平有限,书中难免会有错误和不当之处,敬请读者指正。本书在编写过程中参考了国内外相关资料,在此表示感谢。本书的编写得到了浙江大学出版社的大力支持,在此一并表示感谢。

编 者

2012年11月

目 录

第1章 绪 论

1.1 知识结构	2
----------	---

第2章 化学反应的基本原理

2.1 知识结构	5
2.2 重点知识剖析及例解	6
2.2.1 理想气体状态方程及分压定律的应用	6
2.2.2 化学反应中四个重要状态函数(热力学能、焓、熵和吉布斯自由能)	6
2.2.3 有关焓变、熵变、吉布斯自由能变的计算,吉布斯-赫姆霍兹方程的应用	7
2.2.4 化学反应等温方程式,平衡常数与反应吉布斯自由能变的关系及其应用	10
2.2.5 化学平衡移动方向的判断	11
2.2.6 反应速率	13
2.3 课后习题选解	16
2.4 自测题及答案	23

第3章 物质结构基础

3.1 知识结构	34
3.2 重点知识剖析及例解	37
3.2.1 核外电子的运动特征	37
3.2.2 原子核外电子的运动状态、规律及描述	37
3.2.3 原子中核外电子排布、原子结构和元素在周期表中位置的关系	38
3.2.4 元素基本性质的周期性	39
3.2.5 离子键理论	40
3.2.6 共价键理论	41
3.2.7 分子轨道理论	42
3.2.8 键参数和分子性质	42
3.2.9 金属键理论	43

3.2.10 分子间作用力和氢键	43
3.2.11 晶体结构	43
3.3 课后习题选解	44
3.4 自测题及答案	52

第4章 元素化学(金属元素及其化合物)

4.1 知识结构	59
4.2 重点知识剖析及例解	64
4.2.1 元素及金属分类	64
4.2.2 金属的冶炼	64
4.2.3 金属的性质	65
4.2.4 金属化合物	66
4.2.5 金属阳离子的分离与鉴定	70
4.3 课后习题选解	73
4.4 自测题及答案	82

第5章 元素化学(非金属元素及其化合物)

5.1 知识结构	92
5.2 重点知识剖析及例解	97
5.2.1 非金属单质	97
5.2.2 非金属氢化物	98
5.2.3 非金属氧化物	99
5.2.4 非金属含氧酸	100
5.2.5 非金属含氧酸盐	103
5.2.6 阴离子的分离与鉴定	105
5.3 课后习题选解	107
5.4 自测题及答案	113

第6章 定量分析基础

6.1 知识结构	121
6.2 重点知识剖析及例解	122
6.2.1 定量分析概述及样品处理	122
6.2.2 定量分析误差	122
6.2.3 定量分析的数据处理	123

6.2.4 滴定分析方法概述及计算	124
6.3 课后习题选解	126
6.4 自测题及答案	130

第7章 酸碱平衡与酸碱滴定

7.1 知识结构	137
7.2 重点知识剖析及例解	138
7.2.1 酸碱平衡理论	138
7.2.2 酸碱溶液pH值计算	138
7.2.3 缓冲溶液	139
7.2.4 酸碱指示剂	140
7.2.5 酸碱滴定曲线	141
7.2.6 酸碱滴定的有关计算	143
7.3 课后习题选解	144
7.4 自测题及答案	149

第8章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定

8.1 知识结构	157
8.2 重点知识剖析及例解	158
8.2.1 溶度积与溶解度的相互换算	158
8.2.2 溶度积原理判断沉淀的生成和分步沉淀	159
8.2.3 溶度积原理判断沉淀的溶解和转化	160
8.2.4 重量分析法	161
8.2.5 沉淀滴定法	162
8.3 课后习题选解	163
8.4 自测题及答案	171

第9章 氧化还原平衡与氧化还原滴定

9.1 知识结构	180
9.2 重点知识剖析及例解	181
9.2.1 氧化还原基本概念及原电池的形成	181
9.2.2 电极电势的计算及应用	181
9.2.3 氧化还原滴定法	185
9.2.4 常用氧化还原滴定方法	187

9.3 课后习题选解	189
9.4 自测题及答案	194

第10章 配位平衡与配位滴定

10.1 知识结构	207
10.2 重点知识剖析及例解	208
10.2.1 配位化合物的组成及结构和命名	208
10.2.2 配位化合物的价键理论、几何构型	208
10.2.3 配位化合物的配位解离平衡	209
10.2.4 EDTA 配位滴定法	211
10.3 课后习题选解	213
10.4 自测题及答案	220

第11章 光度分析

11.1 知识结构	230
11.2 重点知识剖析及例解	231
11.2.1 基本原理	231
11.2.2 分光光度分析条件	231
11.2.3 分光光度法及应用	233
11.3 课后习题选解	236
11.4 自测题及答案	239

第12章 分离与富集基础

12.1 知识结构	247
12.2 重点知识剖析及例解	248
12.2.1 分离与富集的基本概念	248
12.2.2 沉淀分离法	248
12.2.3 溶剂萃取分离法	248
12.2.4 离子交换分离法	250
12.2.5 液相色谱分离法	250
12.3 课后习题选解	251
12.4 自测题及答案	255

第 1 章

绪 论

1.1 知识结构

化学及其
研究对象

化学研究的对象：在分子、原子或离子等层次→分子以下层次(原子、分子片)、分子层次以及以超分子为代表的分子以上层次

化学研究的内容：物质的组成、结构、性质、变化

化学变化
基本特征

化学变化是“质变” 物质结构是化学学科的基础

化学变化是“定量” 定量计算是化学学科的基本内容之一

化学变化必伴随着能量变化 化学热力学数据是判断化学反应方向和程度的重要依据

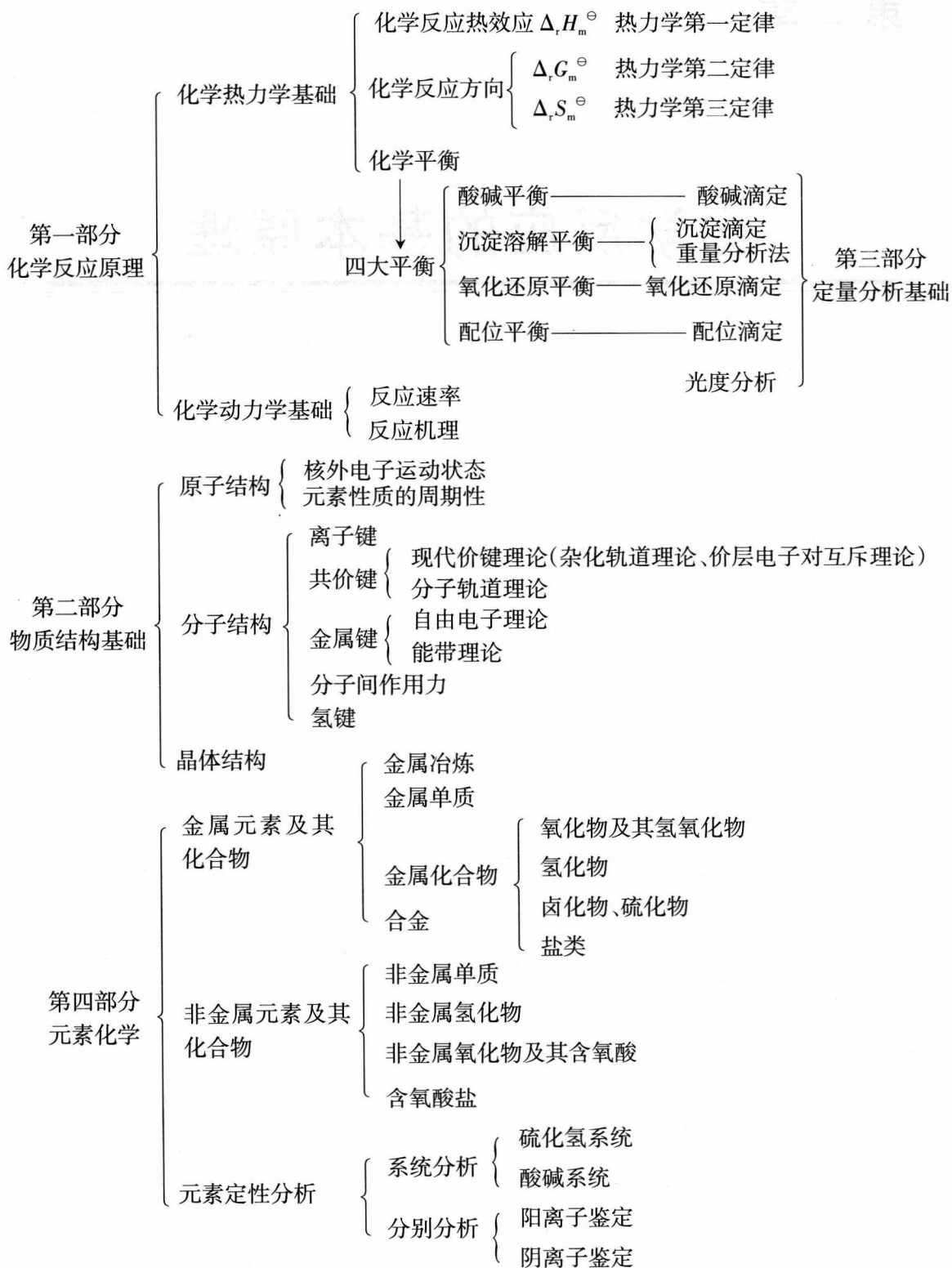


合成和制备是化学的核心 分离和分析是化学研究的主要内容和方法

化学研究的方法：实验方法 → 量子化学计算 → 计算机模拟

化学研究的目的：人类生存 → 生存质量 → 生存安全

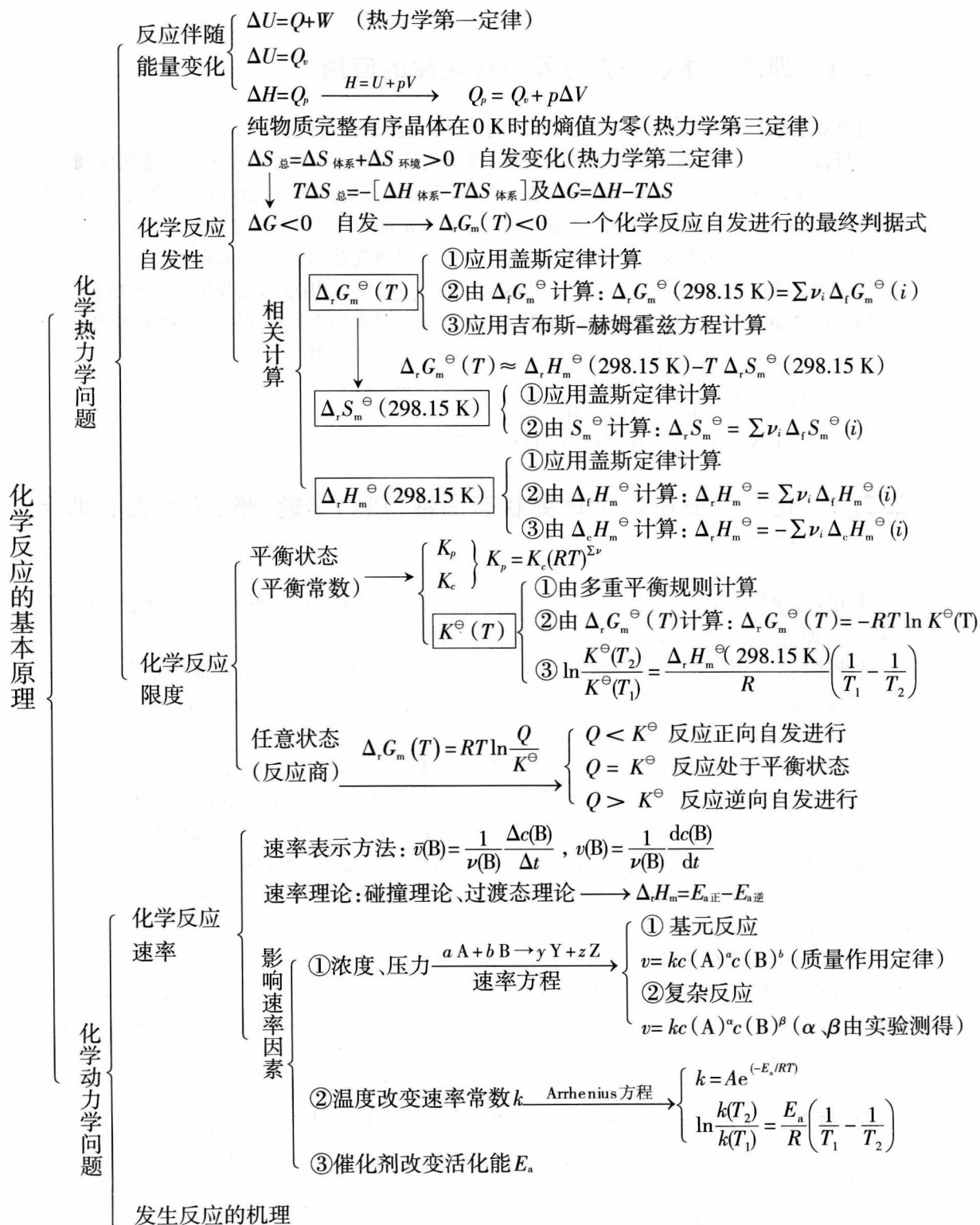
本课程内容



第 2 章

化学反应的基本原理

2.1 知识结构



2.2 重点知识剖析及例解

2.2.1 理想气体状态方程及分压定律的应用

【知识要求】理解理想气体状态方程及道尔顿分压定律,能进行有关计算。

【评注】理想气体是指分子本身没有体积,分子间没有相互作用力的气体。理想气体状态方程为 $pV = nRT$,若混合气体各组分均为理想气体,则密闭容器中混合气体的总压等于各组分气体的分压之和,即 $p = p_1 + p_2 + \dots$ 或 $p_i = x_i p$ 或 $p_i V = p V_i = n_i RT$ (道尔顿分压定律)。

实际气体处于高温、低压状态时,可以近似地用理想气体状态方程来描述。

【例题2-1】 NH_4NO_2 分解产生 N_2 , 在 296 K、 9.56×10^4 Pa 下,用排水法收集到 0.0575 L 的 N_2 , 试计算:(1) N_2 的分压;(2) 干燥后的 N_2 体积。(已知:296 K 时水的饱和蒸气压为 2.81×10^3 Pa。)

解 (1) $p(\text{N}_2) = p_r - p(\text{H}_2\text{O}) = 9.56 \times 10^4 - 2.81 \times 10^3 = 9.28 \times 10^4$ Pa

$$(2) x(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)}{p_r} = \frac{9.28 \times 10^4}{9.56 \times 10^4} = 0.971$$

$$V(\text{N}_2) = x(\text{N}_2)V = 0.971 \times 0.0575 = 0.0558 \text{ L}$$

2.2.2 化学反应中四个重要状态函数(热力学能、焓、熵和吉布斯自由能)

【知识要求】理解状态与状态函数及热力学能、焓、熵、吉布斯自由能四个重要状态函数的基本概念。理解热力学第一定律、第二定律和第三定律的基本内容。

【评注】热力学能 U (又称内能),是体系内部所包含的总能量;封闭体系热力学能的变化量等于变化过程中环境与体系传递的热与功的总和,即 $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$ (热力学第一定律);化学反应在等温等容下发生,且不做非体积功时, $Q_v = \Delta U$ 。

焓 H 的定义式为: $H = U + pV$; 化学反应在等温等压下发生,且不做非体积功时, $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$; 体系的焓变与热力学能变之间的关系式为: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$ 。

熵 S 是体系混乱度的量度;纯物质完整有序晶体在 0 K 时的熵值为零(热力学第三定律);孤立体系自发过程的方向是熵增大的方向(熵增加原理,热力学第二定律);同一物质的熵值有 $S_m^\ominus(\text{g}) > S_m^\ominus(\text{l}) > S_m^\ominus(\text{s})$, 因此,对化学反应的 ΔS 可通过反应过程中气体分子数的变化做定性判断,即凡气体分子总数增多的反应,一定是熵增大反应。

吉布斯自由能 G 定义式为: $G = H - TS$; 吉布斯自由能变与焓变、熵变的关系是: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (吉布斯-赫姆霍兹方程); ΔG 可用于判断化学反应进行的方向,其判据是:在不作非体积功和等温等压时,任何自发变化总是体系的吉布斯自由能减少的过程,即任何自发变化 $\Delta G < 0$ (热力学第二定律的重要推论)。

热力学能、焓、熵、吉布斯自由能均是状态函数,具有加和性。

【例题2-2】在 298.15 K 时,在一敞口试管内加热氯酸钾晶体时发生下列反应: $2\text{KClO}_3(\text{s}) \longrightarrow 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$, 并放出 89.5 kJ 的热量,求 298.15 K 时该反应的 ΔH 和 ΔU 。

解 因反应是在等温等压下进行,所以

$$\Delta H = Q_p = -89.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta n(g)=3$$

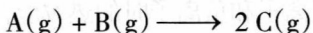
$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = -89.5 - 3 \times 8.314 \times 298.15 \times 10^{-3} = -96.9 \text{ kJ}$$

【例题2-3】判断下列过程的熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的正负号:

(1)溶解少量食盐于水中;(2)纯炭和氧气反应生成 $\text{CO}(g)$;(3)液态水蒸发变成 $\text{H}_2\text{O}(g)$;(4) $\text{CaCO}_3(s)$ 加热分解成 $\text{CaO}(s)$ 和 $\text{CO}_2(g)$ 。

解 熵是微观状态的混乱度量度,一般有如下规律:同一物质的熵值有 $S_m^\ominus(g) > S_m^\ominus(l) > S_m^\ominus(s)$;温度升高,体系的混乱度增大,熵值增大;分子结构相似的物质,相对分子质量越大, $S_m^\ominus$ 值越大;相对分子质量相同的不同物质,结构越复杂, $S_m^\ominus$ 值越大;聚集态相同,多原子分子的 $S_m^\ominus$ 值比单原子大。由此可判断上述过程的熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 均为正号。

【例题2-4】在 298.15 K 和标准状态下,进行如下反应:



若该反应通过两种途径来完成:途径 I,系统放热 $184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,但没有做功;途径 II,系统做最大功,同时吸收 $6.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的热量,试分别计算两途径的 Q 、 W 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r U_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

解 因 H 、 U 、 S 、 G 是状态函数,同一过程通过不同途径来完成时,其 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r U_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是相同的,所以这些量可以分别通过途径 I、途径 II 求得。但 Q 、 W 不是状态函数,途径 I、途径 II 的 Q 、 W 应该分别求得。

途径 I

$$Q = -184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad W = 0 \quad \Delta_r U_m^\ominus = Q + W = -184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta nRT = -184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据途径 II,体系做最大功,同时吸收 $6.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的热量, $W_{\text{最大}} = \Delta_r U_m^\ominus - Q = -184.6 - 6.0 = -190.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{由此可知 } \Delta_r G_m^\ominus = W_{\text{最大}} = -190.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{由 } \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

$$-190.6 = -184.6 - 298.15 \times 10^{-3} \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{6.0 \times 10^3}{298.15} = 20.12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

途径 II

$$Q = 6.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad W = \Delta_r U_m^\ominus - Q = -184.6 - 6.0 = -190.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r U_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和途径 I 相同。

2.2.3 有关焓变、熵变、吉布斯自由能变的计算,吉布斯-赫姆霍兹方程的应用

【知识要求】掌握标准状态下反应 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 的计算,学会运用 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 确定反应的自发性。学会根据吉布斯-赫姆霍兹方程计算 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 及自发进行的转变温度。

【评注】盖斯定律适用于 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算。利用盖斯定律进行计算时,要设法找出所给方程和所求方程之间的代数关系,然后进行简单运算,但必须注意以下两点:(1)只有条件相同的反应和聚集态相同的同一物质,才能相加或相减;(2)将反应式乘(或除)

以一个数值时,该反应的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 也应乘(或除)以同样数值。

【例题 2-5】图 2.1 给出 NaCl 的玻恩-哈伯循环(Born-Haber cycle),根据该图和化学手册查得的数据计算 NaCl 的晶格焓。

(图 2.1 中 ΔH_1 为升华焓,即 1 mol 固态金属 Na 升华为气态 Na 原子的热效应; ΔH_2 为解离焓,此处为 0.5 mol Cl_2 解离为 1 mol Cl 原子的热效应; ΔH_3 为电离焓,即 1 mol 气态 Na 原子电离为气态 Na^+ 的热效应; ΔH_4 为电子亲和焓,即 1 mol 气态 Cl 原子结合电子形成气态 Cl^- 的热效应; $\Delta_f H_m^\ominus$ 是 NaCl(s) 的生成焓; $\Delta_L H$ 是要求计算的 NaCl 的晶格焓。)

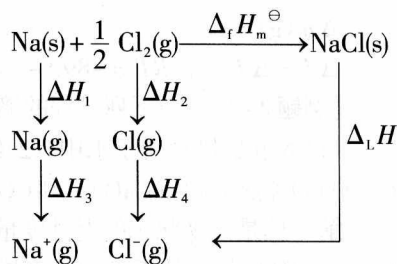


图 2.1 NaCl 的玻恩-哈伯循环

解 晶格焓定义为由 1 mol 离子晶体生成相互远离的气态正离子和负离子时的热效应,即:



由单质形成 NaCl(s) 的反应可写成 5 个中间步骤:



$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + (-\Delta_L H)$$

$$\Delta_L H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta_f H_m^\ominus = 786.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【评注】(1) 对于一个化学反应而言,根据 $\Delta_f H_m^\ominus$ (298.15 K) (标准摩尔生成焓)、 $S_m^\ominus$ (298.15 K) (标准摩尔熵)、 $\Delta_f G_m^\ominus$ (298.15 K) (标准摩尔生成吉布斯自由能)(可以查表),可直接代入公式 $\Delta_f H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(i, \text{相态})$ 、 $\Delta_f S_m^\ominus = \sum \nu_i S_m^\ominus(i, \text{相态})$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(i, \text{相态})$ 求得 $\Delta_f H_m^\ominus$ (298.15 K)、 $\Delta_f S_m^\ominus$ (298.15 K)、 $\Delta_f G_m^\ominus$ (298.15 K), 计算时须特别注意化学方程式配平及化学反应的计量系数。

(2) 标准状态下,如果系统温度不是 298.15 K,一般情况下可以做如下近似处理: $\Delta_f H_m^\ominus(T) \approx \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$, $\Delta_f S_m^\ominus(T) \approx \Delta_f S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$, 根据吉布斯-赫姆霍兹方程,任意温度下的 $\Delta_f G_m^\ominus(T)$ 可由公式 $\Delta_f G_m^\ominus(T) \approx \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \Delta_f S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 计算得到。

(3) 标准状态下,298.15 K 时反应的自发性可以直接由 $\Delta_f G_m^\ominus$ (298.15 K) 确定,非 298.15 K 时反应的自发性由 $\Delta_f G_m^\ominus(T)$ 确定。

(4) 改变反应温度,反应将可能在自发与非自发过程之间相互转变,转变温度 T_* 可由公式 $T_* = \frac{\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{\Delta_f S_m^\ominus(298.15 \text{ K})}$ 确定。对 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ 的反应,当温度高于 T_* 时反应自发;对 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ 的反应,当温度低于 T_* 时反应自发。

反应类型	$\Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K})$	$\Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K})$	$\Delta_r G_m^\ominus (T)$	反应自发性与温度的关系
放热熵增	<0	>0	<0	任何温度下均为自发反应
吸热熵减	>0	<0	>0	任何温度下均为非自发反应
吸热熵增	>0	>0	(高温) <0 (低温) >0	高温时为自发反应, 低温时为非自发反应
放热熵减	<0	<0	(低温) <0 (高温) >0	低温时为自发反应, 高温时为非自发反应

【例题2-6】甲醇的分解反应为： $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ 。

计算：(1) 25 °C时，此反应能否自发进行？

(2) 1000 K时，反应能否自发？反应的标准平衡常数为多少？

(3) 计算反应自发进行的最低温度。

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.56	-166.36	126.78
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.81	-50.75	186.15
$\text{O}_2(\text{g})$	0	0	205.00

解 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$

$$(1) \Delta_r G_m^\ominus (298 \text{ K}) = -50.75 - (-166.36) = 115.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

说明 25 °C标准状态时此反应不能自发进行。

$$(2) \Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K}) = -74.81 + 0 - (-238.56) = 163.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus (298 \text{ K}) = \frac{1}{2} \times 205.00 + 186.15 - 126.78 = 161.87 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

忽略温度对反应 ΔH 和 ΔS 的影响，则有：

$$\Delta_r G_m^\ominus (T) \approx \Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus (298 \text{ K})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (1000 \text{ K}) = 163.75 - 1000 \times 161.87 \times 10^{-3} = 1.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

说明 1000 K时，反应非自发

$$\Delta_r G_m^\ominus (1000 \text{ K}) = -RT \ln K^\ominus = 1.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-8.314 \times 1000 \times \ln K^\ominus = 1.88 \times 1000$$

$$K^\ominus = 0.80$$

$$(3) \text{要使 } \Delta_r G_m^\ominus (T) = \Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus (298 \text{ K}) \leq 0$$

$$T \geq 1011 \text{ K}$$

即反应自发进行的最低温度为 1011 K。

【评注】采用热力学判断反应的自发性只能说明反应的可能性，而反应能否进行还要考虑其他因素，如反应速率等。

【例题2-7】计算说明汽车尾气中的CO和NO在催化剂表面上反应生成N₂和CO₂在什么温度范围内是自发的，这一反应实际能否发生？