



全国高等医药院校药理学类第四轮规划教材·配套教材

供药学、中药学专业用

无机化学学习指导

(第3版)

□ 主编 赵兵 梅文杰

中国医药科技出版社

无机化学学习指导

(供药学、中药学专业用)

第 3 版

主 编 赵 兵 梅文杰

副主编 张爱萍

编 委 (以姓氏笔画为序)

王 洋 (中国医科大学)

王绍宁 (沈阳药科大学)

王桂燕 (沈阳药科大学)

吴品昌 (辽宁中医药大学)

张 莹 (沈阳药科大学)

赵 兵 (沈阳药科大学)

袁友泉 (江西中医药大学)

梅文杰 (广东药学院)

程 艳 (牡丹江医学院)

中国医药科技出版社

内 容 提 要

本教材是全国高等医药院校药学类第四轮规划教材的配套教材。根据高等医药院校药学类无机化学课程的基本要求,结合教学和学生学习的特點,在第2版的基础上修订而成。全书共分为十三章,每章包括基本要求、本章要点、习题解答和自测题四个部分,习题解答详尽,自测题题型多样,有助于学生结合习题和自测题对各章要点的真正掌握和运用。适合普通高等院校药学类、中药学专业师生使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学学习指导 / 赵兵, 梅文杰主编. —3 版. —北京: 中国医药科技出版社, 2015. 8

全国高等医药院校药学类第四轮规划教材配套教材

ISBN 978 - 7 - 5067 - 7727 - 8

I. ①无… II. ①赵… ②梅… III. ①无机化学—医学院校—教学参考资料
IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 166170 号

中国医药科技出版社官网 www.cmstp.com	医药类专业图书、考试用书及 健康类图书查询、在线购买
网络增值服务官网 textbook.cmstp.com	医药类教材数据资源服务

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 发行: 010 - 62227427 邮购: 010 - 62236938

网址 www.cmstp.com

规格 787 × 1092mm $\frac{1}{16}$

印张 12 $\frac{1}{2}$

字数 256 千字

初版 2008 年 11 月第 1 版

版次 2015 年 8 月第 3 版

印次 2015 年 8 月第 1 次印刷

印刷 三河市航远印刷有限公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978 - 7 - 5067 - 7727 - 8

定价 28.00 元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

前言

作为全国高等医药院校药学类第四轮规划教材《无机化学》(第3版)的配套教材,本书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而编写的。

在编写本书过程中,作者遵循为原教材服务,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、自测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3版)相同。每章由基本要求、本章要点、习题解答和自测题四大部分组成。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3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;在自测题部分,根据每章的具体情况进行题型调整,分别选择了填空题、选择题、判断题、简答题、计算题和推理题等,并提供简洁的参考答案,力求帮助读者真正掌握无机化学的特点和学习方法。

本书作为全国高等医药院校药学类第四轮规划教材《无机化学》(第3版)的配套教学参考书,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。

本书的编写工作由以下人员完成:王绍宁(第二章),王桂燕(第五章),王洋(第四章),张莹(第六章),吴品昌(第八章),赵兵(第一、三、七、九、十章),袁友泉(第十一章),梅文杰(第十二章),程艳(第十三章)。本书由山西医科大学

张爱萍教授审定。

参加本书编写工作的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，做了大量的工作，在此谨表谢意。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

2015 年 4 月

目 录

第一章 化学热力学基础 / 1

基本要求	1
本章要点	1
一、热力学常用术语和基本概念	1
二、化学反应的热效应	2
三、熵的定义和熵变的计算	3
四、吉布斯自由能 (G) 与反应的自发性	3
习题解答	4
自测题	9

第二章 化学平衡 / 14

基本要求	14
本章要点	14
一、化学平衡	14
二、平衡常数	14
三、标准平衡常数与反应的的标准摩尔吉布斯自由能变化的关系	15
四、化学平衡的移动	16
习题解答	16
自测题	26

第三章 化学反应速率 / 30

基本要求	30
本章要点	30
一、化学反应速率的表示方法	30
二、基元反应、反应分子数和反应机理	30
三、影响反应速率的因素	31
四、反应速率理论	32

习题解答	32
自测题	38

第四章 溶液 / 45

基本要求	45
本章要点	45
一、溶液各浓度的表示方法及单位	45
二、稀溶液的依数性	46
三、电解质溶液	46
习题解答	47
自测题	51

第五章 溶液的酸碱性 / 55

基本要求	55
本章要点	55
一、酸碱理论	55
二、一元弱酸、弱碱的质子传递平衡	56
三、多元弱酸、弱碱的质子传递平衡	56
四、两性物质的质子传递平衡	56
五、酸碱质子传递平衡的移动	57
六、缓冲溶液	57
习题解答	57
自测题	66

第六章 沉淀 - 溶解平衡 / 71

基本要求	71
本章要点	71
一、难溶电解质的溶度积 K_{sp} 及其与溶解度 S 之间的相互换算	71
二、溶度积规则	71
三、同离子效应和盐效应	72
四、分步沉淀与沉淀转化	72
五、酸碱平衡和沉淀溶解平衡共存时的计算	72
习题解答	72
自测题	81

第七章 氧化 - 还原 / 85

基本要求	85
本章要点	85
一、氧化还原反应的基本概念	85
二、氧化还原反应方程式的配平	85
三、原电池和电极电势	86
四、影响电极电势的因素—Nernst 方程	86
五、电极电势的应用	87
六、元素标准电势图的应用	87
习题解答	87
自测题	95

第八章 原子结构 / 100

基本要求	100
本章要点	100
一、微观粒子运动的特殊性	100
二、核外电子运动状态的描述	100
三、核外电子排布和元素周期系	102
四、元素基本性质的周期性	103
习题解答	103
自测题	108

第九章 分子结构 / 113

基本要求	113
本章要点	113
一、离子键	113
二、共价键	113
三、分子间作用力和氢键	116
四、离子极化	116
习题解答	117
自测题	122

第十章 配位化合物 / 126

基本要求	126
本章要点	126
一、配合物的基本概念	126
二、配合物的化学键理论	127
三、配位平衡及其移动	127
习题解答	128
自测题	137

第十一章 p 区元素 / 141

基本要求	141
本章要点	141
一、卤素	141
二、氧族元素	143
三、氮族元素	144
四、碳族和硼族元素	146
习题解答	148
自测题	165

第十二章 s 区元素 / 170

基本要求	170
本章要点	170
一、s 区元素通性	170
二、单质	170
三、重要的化合物	170
四、离子鉴定	171
习题解答	171
自测题	174

第十三章 d 区和 ds 区元素 / 177

基本要求	177
本章要点	177
一、d 区及 ds 区元素通性	177
二、铬和锰的重要化合物	178
三、铁、钴、镍的重要化合物	179
四、铜和银	179
五、锌和汞	180
习题解答	181
自测题	187

基本要求

1. 了解热力学常用术语和基本概念；熵的定义，影响熵值的因素。能够计算反应或过程的熵变。

2. 掌握标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$) 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 $\Delta_r H_m^\ominus$ ；能够利用盖斯定律计算化学反应的热效应。掌握标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\ominus$ 的定义，并能利用各物质的 $\Delta_f G^\ominus$ 计算化学反应的标准生成吉布斯自由能的变化值 $\Delta_r G^\ominus$ ，利用吉布斯公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 及计算结果来判断过程的自发性。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) 状态函数

状态函数：状态函数是能确定系统状态的物理量。

状态函数分类：广度性质（具有加和性）

强度性质（不具有加和性）

U 、 H 、 S 和 G 均是具有广度性质的状态函数。

状态函数的特点：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。

(二) 功和热

热：系统与环境之间由于温度不同而交换或传递的能量，用 Q 表示。其单位 J 或 kJ。系统吸热为正，放热为负。

功：除热以外其余各种被传递的能量，用 W 表示。其单位 J 或 kJ；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 U 表示。热力学能的绝对值未知，但热力

学能的变化值 ΔU 可由热和功确定。

(四) 热力学第一定律

即能量守恒定律。热力学第一定律的数学表达式:

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{适用于封闭系统})$$

(五) 焓

焓用 H 表示, 定义: $H = U + PV$

焓变用 ΔH 表示。 $\Delta H = H_2 - H_1$ 。 H 的绝对值未知, 但 ΔH 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 (Q_V) 和等压反应热 (Q_p)

等容反应热: $Q_V = \Delta U$ 。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 (ΔU)。

等压反应热: $Q_p = \Delta H$ 。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 (ΔH)。

Q_p 与 Q_V 的关系:

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT$$

Δn 为反应前后气体的物质的量之差; $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$\Delta_r H_m$ 与 $\Delta_r U_m$ 的关系:

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

$\Delta \nu$ 是反应前后气体物质的计量数的改变值, 其值与 Δn 相等。

(二) 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, 由标准状态的各种元素的最稳定单质生成标准状态下 1 mol 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 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示, 其单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

标准态: 气体压力为 10^5 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 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: C (石墨)、S (斜方)、 O_2 (g)、 N_2 (g)、 I_2 (s)、 Br_2 (l) 等。

标准摩尔燃烧焓: 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。用 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示, 其单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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 CO_2 (g), H 变为 H_2O (l), N 变为 N_2 (g), S 变为 SO_2 (g), Cl 变为 HCl (aq)。

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) 标准摩尔反应热 ($\Delta_r H_m^\ominus$) 的计算

1. 由标准摩尔生成焓计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{B})$$

2. 由标准摩尔燃烧焓计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (\text{B})$$

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 S 表示。系统内的质点混乱程度越大,其熵值越大;反之,混乱程度越小,其熵值越小。

(二) 热力学第三定律

温度 0 K 时,任何纯物质完整晶体的熵值等于零。

熵可以得到绝对值。在标准状态下,1 mol 某纯物质的规定熵称作标准摩尔熵,用 $S_m^\ominus$ 表示,其单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(三) 化学反应标准摩尔熵变的计算

$$1. \Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_m^\ominus (\text{B})$$

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

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: $G = H - TS$ 。

吉布斯公式: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

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

(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:

$\Delta G < 0$	自发过程
$\Delta G = 0$	平衡状态
$\Delta G > 0$	非自发过程

(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见下表。

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

反应的转折温度: $T = \Delta_r H / \Delta_r S$ 。

(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: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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

$$\textcircled{1} \Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (B)$$

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

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 15 kJ, 求此过程的 Q 和 ΔU 。

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. 273.0 K 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 ΔH 和 ΔU 。

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 $\Delta_r H_m = 2.255 \times 18.00 = 40.59 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

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

$$= 40.59 - 1 \times 8.314 \times 273.0 \times 10^{-3} = 38.32 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

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

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

答: 过程的 ΔH 为 40.59 kJ, ΔU 为 38.32 kJ。

3. 油酸甘油酯在人体中代谢时发生下列反应:

$\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6 (s) + 80\text{O}_2 (g) \longrightarrow 57\text{CO}_2 (g) + 52\text{H}_2\text{O} (l) \quad \Delta_r H_m^\ominus = -3.35 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算消耗这种脂肪 1000 g 时, 反应进度是多少? 将释放出多少热?

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

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

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

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

$$4. \text{ 已知 (1) } \text{MnO}_2 (\text{s}) = \text{MnO} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \quad \Delta_r H_m^\ominus (1) = +134.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \text{Mn} (\text{s}) + \text{MnO}_2 (\text{s}) = 2\text{MnO} (\text{s}) \quad \Delta_r H_m^\ominus (2) = -250.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

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

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 $-519.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5. 已知 $\text{Na}_2\text{O} (\text{s})$ 和 $\text{Na}_2\text{O}_2 (\text{s})$ 在 298.15 K 时的标准摩尔生成焓分别为 $-415.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-504.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求反应： $2\text{Na}_2\text{O}_2 (\text{s}) = 2\text{Na}_2\text{O} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

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

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

6. $1000 \text{ mg C}_2\text{H}_2 (\text{g})$ 在 298.15 K 的等容条件下完全燃烧放热为 50.10 kJ ，求该温度下 $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。已知 $\text{H}_2 (\text{g})$ 和 $\text{C} (\text{石墨})$ 的标准摩尔燃烧焓分别为 $-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。

$$\text{解：} \text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{5}{2} \text{O}_2 (\text{g}) = 2\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_r U_m^\ominus + \Delta \nu RT = (-1303) + (2 - 3.5) \times 8.314 \times 298.15 \times 10^{-3} \\ &= -1306 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

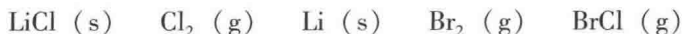
$\text{H}_2 (\text{g})$ 的燃烧焓为 $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ ， $\text{C} (\text{石墨})$ 的燃烧焓为 $\text{CO}_2 (\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

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

$$\Delta_r H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) = 233.6 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

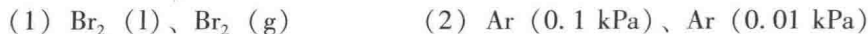
答：该温度下 C_2H_2 的标准燃烧焓为 $-1306 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 的标准生成焓为 $233.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

7. 试将下列物质按标准摩尔熵由小到大的顺序排列：

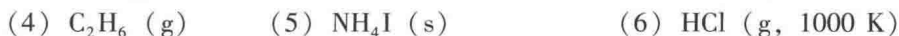
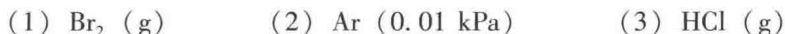


答：熵值由小到大的顺序是 $\text{Li}(\text{s})$ 、 $\text{LiCl}(\text{s})$ 、 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 、 $\text{BrCl}(\text{g})$ 、 $\text{Br}_2(\text{g})$ 。

8. 从以下各对物质中选出有较大混乱度的物质，除已注明条件者，每对物质都处于相同的温度和压力。



答：混乱度较大（熵值也较大）的物质分别是



9. 试用热力学原理说明一氧化碳还原三氧化二铝制铝是否可行。

答： $3 \text{ CO}(\text{g}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2 \text{ Al}(\text{s}) + 3 \text{ CO}_2(\text{g})$ （已知 298.15 K 时的数据见表）

物质	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-137.2	-1582	-394.4

$$\Delta_r H_m^\ominus = [0 \times 2 + 3 \times (-394.4)] - [(-1582) + (-137.2) \times 3] = 810.4 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 值很大，从反应式看 $\Delta_r S_m^\ominus$ 应为正值但它的值不大，需非常高的温度才能使 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ，故不用 CO 还原 Al_2O_3 制备 Al 。近代工业中用电解的方法制 Al 。

10. 已知 298.15 K 时 $S_m^\ominus(\text{石墨}) = 5.740 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $\Delta_f H_m^\ominus(\text{金刚石}) = 1.897 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f G_m^\ominus(\text{金刚石}) = 2.900 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据计算结果说明石墨和金刚石的相对有序程度。

答：设计反应为石墨 $\rightarrow$ 金刚石，该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 2.900 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus = 1.897 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则反应的 $\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T$ 。

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

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

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

11. 利用下面热力学数据 (298.15 K) 计算反应：

$\text{CuS}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 可以发生的最低温度。

物质	$\text{CuS}(\text{s})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Cu}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-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

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

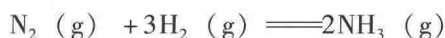
$$\Delta_r S_m^\ominus = (33.2 + 205.8) - (66.5 + 130.7) = 41.8 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

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。

12. 在标准状态下, 计算合成氨反应进行所允许的最高温度 (已知 298.15 K 的数据)。



物 质	$\Delta_f H_m^\ominus \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{N}_2 \text{ (g)}$	0	191.50
$\text{H}_2 \text{ (g)}$	0	130.57
$\text{NH}_3 \text{ (g)}$	-46.11	192.34

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

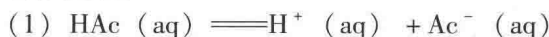
$$\Delta_r S_m^\ominus = (2 \times 192.34) - (3 \times 130.57 + 191.50) = -198.53 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

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。

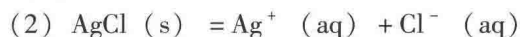
13. 已知 298.15 K 及 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的热力学数据, 分别求下列反应的标准摩尔吉布斯自由能变化。



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

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

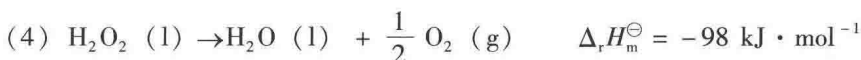
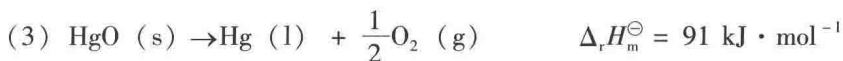
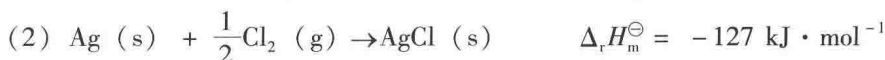
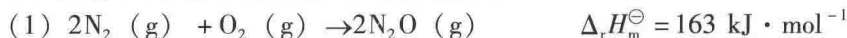
$$\Delta_r G_m^\ominus = 0 + (-372.46) - (-399.61) = 27.15 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$



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

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 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

14. 分析下列自发反应进行的温度条件:



答: 反应自发进行的判断依据是 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$