

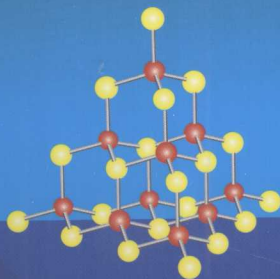
高 等 学 校 教 材

GONGKE HUAXUE GAILUN
XITI JIEDA

工科化学概论

· 习题解答 ·

● 徐 瑛 周宇帆 编



化学工业出版社

高等学校教材

工科化学概论 习题解答

徐 瑛 周宇帆 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是与徐瑛、周宇帆、刘鹏编写的《工科化学概论》教材（2007年由化学工业出版社出版）相配套的教学参考书。全书按《工科化学概论》教材的章节顺序编排，对每章的习题在逐一列出题目后进行了规范的解答或解析。

本书在使用上具有独立性，其内容与为高等学校理工科学生开设的“普通化学”、“大学化学”、“工程化学”或“无机化学”等课程颇为接近，可供高等学校理工科相关专业本科生在课程学习后或考研时参考使用，也可作为电大、远程教学及自学者的教学参考书，还可供相关课程教师作为教学参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

工科化学概论习题解答/徐瑛，周宇帆编. —北京：化学工业出版社，2009.3

高等学校教材

ISBN 978-7-122-04605-5

I. 工… II. ①徐…②周… III. 化学-高等学校-解题
IV. O6-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 000346 号

责任编辑：王听讲
责任校对：郑捷

文字编辑：李姿娇
装帧设计：韩飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）
印 刷：北京市振南印刷有限责任公司
装 订：三河市宇新装订厂
850mm×1168mm 1/32 印张4¾ 字数127千字
2009年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：11.00 元

版权所有 违者必究

前 言

做习题是学好一门课程的重要环节，若能在理解的基础上认真地做一道题，想一想，举一反三，将事半功倍。本书是与徐瑛、周宇帆、刘鹏编写的《工科化学概论》教材相配套的教学参考书，旨在帮助学生牢固掌握大学化学基础知识和基本原理，深刻理解教材的重点内容，启迪科学思维，从更深层次上探索化学的奥秘，了解化学在材料、能源、环境、生命和健康等相关领域中的交叉、渗透和应用，体会“化学是一门社会迫切需要的实用科学”，达到学以致用目的。

全书按《工科化学概论》教材的章节顺序编排，使用上具有独立性。每一章在完整列出每道习题后尽量给出解题的详细步骤与思路，以求在更大程度上帮助读者理解大学化学的基本内容。编写中结合编者长期的教学实践，对学生易忽视的知识点强调了相关注意事项，对部分同类题型给出相关总结；对有多种解答方法的典型题型，辅以分析和引导，以使读者融会贯通；对涉及重点或难点的知识点，在原题基础上提出进一步的思考，以启发思维，使学生触类旁通，培养分析问题与解决问题的能力。

本书虽为配合《工科化学概论》而编写，但其题型丰富，题目典型，覆盖面广，基本内容与高等学校理工科大学一年级学生开设的“普通化学”、“大学化学”、“工程化学”或“无机化学”等课程颇为接近，对于刚从中学跨入大学的学生来说，具有释疑解惑、加强理解和掌握教学要求的参考作用。可供高等学校理工科相关专业本科生在课程学习后或考研时参考使用，也可作为电大、远程教学及自学者的教学参考书，还可供相关课程教师作为教学参考。

本书第1~6章由徐瑛编写，第7~12章由周宇帆编写，研究

生陈雪梅、何小松参加了题解的校对工作，全书由徐瑛负责统稿。

本书在编写过程中得到了武汉理工大学有关领导和同行的大力支持，还得到了化学工业出版社的热情帮助，在此一并致以衷心感谢。

由于编者水平所限，如有不妥之处，敬请读者斧正。

编者

2009年1月

目 录

第 1 章	化学反应基本规律	1
第 2 章	溶液化学与离子平衡	30
第 3 章	氧化还原反应与电化学	63
第 4 章	物质结构基础	84
第 5 章	表面与胶体化学	96
第 6 章	化学与无机非金属材料	105
第 7 章	过渡元素化学与金属材料	112
第 8 章	高分子化学与有机材料	118
第 9 章	化学与能源	126
第 10 章	燃油与润滑油、脂	132
第 11 章	化学与环境	139
第 12 章	化学与生命	143
参考文献		145

第 1 章 化学反应基本规律

【题 1】 是非题

(1) 恒温恒压下, 下列两化学方程式所表达的反应放出的热量是一相同的值。 $2\text{Al}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$; $4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ()

(2) 对参考状态的单质规定: $\Delta_f H_m^\ominus = 0$, $\Delta_f G_m^\ominus = 0$, $S_m^\ominus = 0$ 。 ()

(3) 反应的焓变就是反应的热效应。 ()

(4) $\Delta_r S_m$ 为正值反应均是自发反应。 ()

(5) 常温常压下, 空气中的 O_2 和 N_2 长期存在而不化合生成 NO , 这表明此时反应的吉布斯自由能变化一定为正值。 ()

(6) 某一给定反应达到平衡后, 若平衡条件不变, 则各反应物和产物的浓度或分压分别为定值。 ()

(7) 反应的级数取决于化学方程式中反应物的化学计量数。 ()

(8) 加入催化剂可大大加快正反应速率, 平衡正向移动。 ()

答 (1) 错 (2) 错 (3) 错 (4) 错 (5) 错 (6) 对 (7) 错 (8) 错

【题 2】 选择题

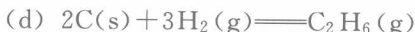
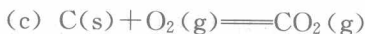
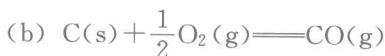
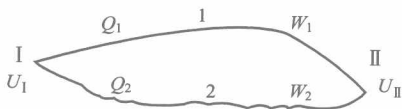
(1) 一封闭系统, 当由状态 I 变化到状态 II 时经历两条任意的不同途径, 如下图所示, 则 ()。

(a) $Q_1 = Q_2$ (b) $W_1 = W_2$

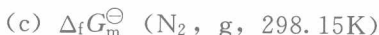
(c) $Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2$

(d) $\Delta U = U_{II} - U_I = 0$

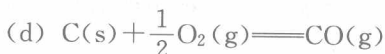
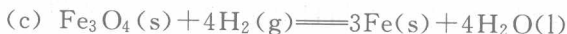
(2) 不经具体计算, 下列反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r U_m$ 相差最大的是 ()。



(3) 下列各热力学函数中, 其数值为零的是 ()。



(4) 下列变化中, $\Delta S < 0$ 的是 ()。



(5) 恒温恒压下, 某反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = 10 kJ \cdot mol^{-1}$, 这表明该反应 ()。

(a) 一定能自发进行

(b) 一定不能自发进行

(c) 是否自发进行, 还需进行具体分析

(6) 达到化学平衡的条件是 ()。

(a) 正反应停止

(b) 逆反应停止

(c) 正、逆反应速率相等

(d) 反应物与产物浓度相等

(7) 某温度时, 反应 $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$ 的标准平衡

常数等于 4×10^{-2} ，则反应 $\text{HBr}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数等于 ()。

- (a) $\frac{1}{4 \times 10^{-2}}$ (b) $\frac{1}{\sqrt{4 \times 10^{-2}}}$ (c) 4×10^{-2}

(8) 气相反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 是放热的，当反应达到平衡时，可通过 () 使平衡向右移动。

- (a) 降温降压 (b) 升温加压
(c) 升温降压 (d) 降温加压

(9) 对于一个化学反应来说，正确说法是 ()。

- (a) $\Delta_r G_m^\ominus$ 越负，反应速率越快
(b) $\Delta_r H_m^\ominus$ 越负，反应速率越快
(c) 活化能越大，反应速率越快
(d) 活化能越小，反应速率越快

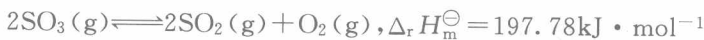
(10) 升高温度可以增大反应速率，主要因为 ()。

- (a) 增加了分子总数
(b) 增加了活化分子百分数
(c) 降低了反应活化能
(d) 促使平衡向吸热方向移动

(11) 在标准条件下石墨燃烧反应的焓变为 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，金刚石燃烧反应的焓变为 $-395.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则石墨转变成金刚石反应的焓变为 ()。

- (a) $-789.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (b) 0
(c) $+1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(d) $-1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(12) Consider the reaction below:



All of the following equilibrium would shift to the left except one. Which one would not cause the equilibrium to shift to the left? ()

- (a) decreasing the container volume
- (b) decreasing the temperature
- (c) adding a catalyst that accelerate the decomposition of SO_3
- (d) adding some SO_2
- (e) removing some SO_3

答 (1) c (2) d (3) c (4) c (5) c (6) c
 (7) b (8) d (9) d (10) b (11) c (12) c

【题 3】 已知反应 $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$; $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = 172.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分别讨论改变某条件, 将发生的变化填入下表中:

改变条件	反应速率	速率常数 k	平衡常数 K	平衡移动方向
提高反应物浓度				
升高温度				
增大总压力				
加入催化剂				

解

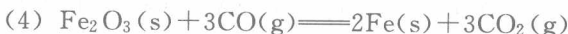
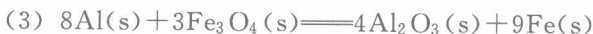
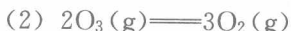
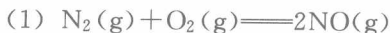
改变条件	反应速率	速率常数 k	平衡常数 K	平衡移动方向
提高反应物浓度	加快	不变	不变	正向
升高温度	加快	增大	增大	正向(吸热)
增大总压力	加快	不变	不变	逆向(气体分子数减少的方向)
加入催化剂	加快	增大	不变	不移动

【题 4】 某理想气体在恒定外压 93.3kPa 下膨胀, 其体积从 50L 膨胀到 150L, 同时吸收 648kJ 的热量, 试计算其内能的变化。

$$\begin{aligned}
 \text{解 } W &= -p_{\text{外}}\Delta V \\
 &= -93.3\text{kPa} \times (150 - 50) \times 10^{-3}\text{m}^3 \\
 &= -9.33\text{kJ}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta U &= Q + W \\
 &= 648\text{kJ} + (-9.33)\text{kJ} \\
 &= 638.67\text{kJ}
 \end{aligned}$$

【题 5】 计算下列反应在 298.15K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。



$$\text{解 } (1) \Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) -$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})$$

$$= (2 \times 90.25 - 0 - 0) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 180.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \Delta_r H_m^\ominus = 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_3, \text{g})$$

$$= (3 \times 0 - 2 \times 142.7) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -285.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \Delta_r H_m^\ominus = 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) + 9\Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}, \text{s}) -$$

$$8\Delta_f H_m^\ominus(\text{Al}, \text{s}) - 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s})$$

$$= [4 \times (-1675.7) + 9 \times 0 - 8 \times 0 - 3 \times (-1118)]$$

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

$$= -3348.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(4) \Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}, \text{s}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) -$$

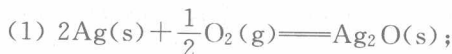
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) - 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g})$$

$$= [2 \times 0 + 3 \times (-393.51) - (-824.2) - 3 \times$$

$$(-110.525)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -24.76 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【题 6】 已知 298K、100kPa 时下列反应的热效应：



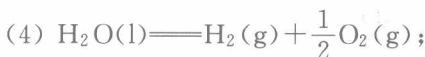
$$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = -30.57 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{m,2}^\ominus = 184.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{m,3}^\ominus = -254 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m},4}^{\ominus} = 285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

求反应 (5) $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的热效应 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m},5}^{\ominus}$ 。

解 反应 (5) = $(-1) \times$ 反应 (1) + 反应 (2) + 反应 (3) - 反应 (4)

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},5}^{\ominus} &= -\Delta_{\text{r}} H_{\text{m},1}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},2}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},3}^{\ominus} - \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},4}^{\ominus} \\ &= [-(-30.57) + 184.6 + (-254) - 285.8] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -324.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【题 7】已知 (1) $\text{MnO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MnO}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}); \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},1}^{\ominus} = 134.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Mn}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{MnO}(\text{s}); \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},2}^{\ominus} = -250.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

求 MnO_2 的 $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ 。

解 解法一

由反应 (1) 得

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m},1}^{\ominus} = \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}, \text{s}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}_2, \text{s})$$

$$134.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}, \text{s}) + \frac{1}{2} \times 0 - \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}_2, \text{s})$$

由反应 (2) 得

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},2}^{\ominus} &= 2 \times \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}, \text{s}) - \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}_2, \text{s}) - \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Mn}, \text{s}) \\ -250.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= 2 \times \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}, \text{s}) - \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}_2, \text{s}) - 0 \end{aligned}$$

两式相减得

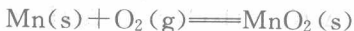
$$[134.8 - (-250.1)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}, \text{s})$$

$$\text{解得 } \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}, \text{s}) = -384.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{故 } \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}_2, \text{s}) &= [2 \times (-384.9) + 250.1] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -519.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

解法二

式(2)-式(1)×2得



则

$$\Delta_r H_{\text{m},2}^{\ominus} - 2 \times \Delta_r H_{\text{m},1}^{\ominus} = \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}_2, \text{s})$$

$$[(-250.1) - 2 \times 134.8] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}_2, \text{s})$$

解得

$$\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MnO}, \text{s}) = -519.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【题8】 已知物质



$$\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-285.83$$

$$-241.82$$

实验测得 $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$, $\Delta_r H_{\text{m},1}^{\ominus} = -196 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算

(1) $\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l})$;

(2) 100g $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ 分解时放热多少?

(3) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$, $\Delta_r H_{\text{m},2}^{\ominus} = ?$

(4) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$, $\Delta_r H_{\text{m},3}^{\ominus} = ?$

(5) $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$, $\Delta_r H_{\text{m},4}^{\ominus} = ?$

解 (1) 因为 $\Delta_r H_{\text{m},1}^{\ominus} = 2\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{O}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l})$; 已知 $\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{O}_2, \text{g}) = 0$, $\Delta_r H_{\text{m},1}^{\ominus} = -196 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 代入上式, 得

$$-196 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = [2 \times (-285.83) + 0] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l})$$

解之得 $\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = -187.83 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$(2) n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{100 \text{g}}{34.01 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.94 \text{mol}$$

故 100g $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ 分解时放热

$$\begin{aligned} Q &= n(\text{H}_2\text{O}_2) \times \Delta_r H_{\text{m},1}^{\ominus} / 2 \\ &= 2.94 \text{mol} \times (-196) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2 \\ &= -288.12 \text{kJ} \end{aligned}$$

(3) 由题意知 $\Delta_r H_{\text{m},2}^{\ominus} = \Delta_r H_{\text{m},1}^{\ominus} / 2$

$$= -196 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2$$

$$= -98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} (4) \Delta_r H_{m,3}^{\ominus} &= \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{O}_2, \text{g})/2 - \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) \\ &= [(-241.82) + 0/2 - (-187.83)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -53.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (5) \text{ 由题意知 } \Delta_r H_{m,4}^{\ominus} &= -2 \times \Delta_r H_{m,3}^{\ominus} \\ &= -2 \times (-53.99) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 107.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【题 9】 已知下列物质在 298.15K 时的 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 数据:

	CaO(s)	SiO ₂ (s)	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$
$\Delta_f H_m^{\ominus}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-635.1	-910.9	-2251.0

计算下列反应 $2\text{CaO}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) = \beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ 的标准摩尔焓变。(硅酸二钙 Ca_2SiO_4 是水泥主要成分之一, 它有几种晶态, 这里是 β 晶态。)

$$\begin{aligned} \text{解 } \Delta_r H_m^{\ominus} &= \Delta_f H_m^{\ominus}(\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4, \text{s}) - [2\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{SiO}_2, \text{s})] \\ &= \{(-2251.0) - [2 \times (-635.1) + (-910.9)]\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -69.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【题 10】 计算 5 题中各反应在 298.15K 时的 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 。

$$\begin{aligned} \text{解 } (1) \Delta_r S_m^{\ominus} &= 2S_m^{\ominus}(\text{NO}, \text{g}) - S_m^{\ominus}(\text{N}_2, \text{g}) - S_m^{\ominus}(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= (2 \times 210.761 - 191.61 - 205.14) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 24.77 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \Delta_r S_m^{\ominus} &= 3S_m^{\ominus}(\text{O}_2, \text{g}) - 2S_m^{\ominus}(\text{O}_3, \text{g}) \\ &= (3 \times 205.14 - 2 \times 238.93) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 137.56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) \Delta_r S_m^{\ominus} &= 4S_m^{\ominus}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) + 9S_m^{\ominus}(\text{Fe}, \text{s}) - 8S_m^{\ominus}(\text{Al}, \text{s}) - 3S_m^{\ominus}(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) \end{aligned}$$

$$= (4 \times 50.92 + 9 \times 27.28 - 8 \times 28.83 - 3 \times 146.4) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -220.64 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(4) \Delta_r S_m^\ominus = 2S_m^\ominus(\text{Fe}, \text{s}) + 3S_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) - 3S_m^\ominus(\text{CO}, \text{g})$$

$$= (2 \times 27.28 + 3 \times 213.74 - 87.40 - 3 \times 197.674) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 15.36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

【题 11】 利用 $\Delta_f G_m^\ominus$ 数据计算 5 题中各反应在 298.15K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ，并判断在标准状态下各反应能否自发进行？

$$\text{解} \quad (1) \Delta_r G_m^\ominus = 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})$$

$$= (2 \times 86.55 - 0 - 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 173.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

所以，298.15K 标准状态下该反应不能自发进行。

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = 3\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_3, \text{g})$$

$$= (3 \times 0 - 2 \times 163.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -326.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

所以，298.15K 标准状态下该反应能自发进行。

$$(3) \Delta_r G_m^\ominus = 4\Delta_f G_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) + 9\Delta_f G_m^\ominus(\text{Fe}, \text{s}) -$$

$$8\Delta_f G_m^\ominus(\text{Al}, \text{s}) - 3\Delta_f G_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s})$$

$$= [4 \times (-1582.3) + 9 \times 0 - 8 \times 0 - 3 \times (-1015.4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -3283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

所以，298.15K 标准状态下该反应能自发进行。

$$(4) \Delta_r G_m^\ominus = 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{Fe}, \text{s}) + 3\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) -$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) - 3\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}, \text{g})$$

$$= [2 \times 0 + 3 \times (-394.36) - (-742.2) - 3 \times (-137.168)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -29.376 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

所以, 298.15K 标准状态下该反应能自发进行。

【题 12】 下列符号的意义是什么?

$H, \Delta H, \Delta_r H_m^\ominus, \Delta_f H_m^\ominus; S, \Delta_r S_m^\ominus, S_m^\ominus; G, \Delta_r G_m^\ominus, \Delta_f G_m^\ominus$

解 H : 焓, 定义为 $H \equiv U + pV$, 是热力学函数。

ΔH : 焓的变化值, 即焓变, 封闭系统不做非体积功的恒压过程中, 恒压反应热 Q_p 在数值上才等于系统的焓变。

$\Delta_r H_m^\ominus$: 反应的标准摩尔焓变, 左下标“r”表示反应 (reaction), 右下标“m”表示进行了 1mol 的反应, 上标“ $\ominus$ ”表示反应是在标准态时进行的。其单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

$\Delta_f H_m^\ominus$: 物质的标准摩尔生成焓, 表示在给定温度标准态下, 由各参考状态的单质生成单位物质的量的某物质时的反应焓变, 下标“f”表示生成 (formation), 其他角标意义同前, 其单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。显然参考状态单质的标准摩尔生成焓等于零。

S : 熵, 是热力学函数, 描述系统中质点运动的混乱程度。

$\Delta_r S_m^\ominus$: 反应的标准摩尔熵变, 其单位常为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$S_m^\ominus$: 标准摩尔熵, 为该物质在 T 温度时标准状态下的绝对摩尔熵, 其单位常为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

G : 吉布斯自由能, 定义为 $G \equiv H - TS$, 是热力学函数, 反映系统做有用功的能力。

$\Delta_r G_m^\ominus$: 反应的标准摩尔吉布斯自由能变, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

注意 如果化学反应在恒温 and 标准态下进行, 则标准摩尔吉布斯自由能变为: $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 。由于温度对焓变和熵变的影响较小, 近似计算中可用 298.15K 时反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 代替温度为 T 时对应的值, 估算温度为 T 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$, 即

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

因此, $\Delta_r G_m^\ominus$ 受温度的影响是不可忽略的。

$\Delta_f G_m^\ominus$: 物质的标准摩尔生成吉布斯自由能, 表示在给定温度

下,由各参考状态的单质生成单位物质的量的某物质时,反应的标准摩尔吉布斯自由能变,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据定义,参考状态单质的标准摩尔生成吉布斯自由能为零。

【题 13】 298.15K,标准状态下,赤铁矿(Fe_2O_3)能否转化为磁铁矿(Fe_3O_4)?

解 化学计量方程及有关数据如下:



$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-824.2	-1118.0	0
$S_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	87.4	146.4	205.14
$\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-742.2	-1015.4	0

解法一

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) &= 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - \\ &\quad 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) \\ &= [4 \times (-1118.0) + 0 - 6 \times (-824.2)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 473.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) &= 4S_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) + S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - \\ &\quad 6S_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) \\ &= (4 \times 146.4 + 205.14 - 6 \times 87.4) \text{J} \cdot \\ &\quad \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 266.34 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) \\ &= 473.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298.15\text{K} \times 266.34 \times \\ &\quad 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 393.79 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

该反应不能自发进行,即赤铁矿在题给条件下不能自发地转化为磁铁矿。

解法二

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) &= 4\Delta_f G_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - \\ &\quad 6\Delta_f G_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})\end{aligned}$$