

 奥林匹克金牌之路丛书

最新版

李安 肖鹏飞 主编

金牌之路

竞赛解题指导

高中化学

- ★ 详析经典赛题
- ★ 强化能力训练
- ★ 拓展解题思路
- ★ 增强竞赛实力

陕西师范大学出版社

奥林匹克金牌之路丛书



竞赛解题指导

高中化学

主 编 李 安 肖鹏飞
编 写 李 安 肖鹏飞 周泽宇

陕西师范大学出版社

图书代号:JF137120

图书在版编目(CIP)数据

高中化学竞赛解题指导/李安主编. - 西安:陕西师范大学出版社,2000.6
(奥林匹克金牌之路丛书)

ISBN 7-5613-1919-3

I.高… II.李… III.化学-竞赛-高中-解题 IV.G634.85

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 09677 号

责任编辑 张八合
封面设计 陶安惠
责任校对 任志英
技术设计 张建飞
出版发行 陕西师范大学出版社
社 址 西安市陕西师大 120 信箱(邮政编码:710062)
经 销 新华书店
印 刷 长安县第二印刷厂
开 本 850×1168 1/32
印 张 13.75
字 数 303 千字
插 页 2
版 次 2001 年 7 月第 3 版
印 次 2001 年 7 月第 1 次
定 价 13.00 元

开户行:西安工行小寨分理处 账 号:216-144610-44-815
读者购书、书店添货或发现印刷装订问题,请与发行科联系、调换。
电 话:(029)5251046(传真) 5233753 5307864
<http://www.snuph.com>

作 者 简 介

李安, 特级教师。1942年生, 湖南省南县人。1964年毕业于湖南师大化学系。现在湖南师大附中任教化学, 担任化学教研组组长。

长期从事中学化学基础教学和负责培养化学尖子人才的工作, 取得了较优秀的成绩。曾培养84届一学生获湖南省高考理科状元。辅导的学生获得第25届国际中学生化学奥林匹克竞赛金牌1块, 银牌1块; 7人进入全国化学竞赛冬令营, 7人获得全国化学竞赛一等奖; 50人获得湖南省化学竞赛一等奖, 19人获得二等奖; 9人获得三等奖。担任化学教研组组长期间, 该组培养的学生共获得国际中学生化学奥林匹克竞赛金牌4块, 银牌2块。主编的著作有:《高中化学竞赛辅导》、《初中化学竞赛辅导》、《高考必备梯级训练化学题库》、《高中化学竞赛解题指导》、《初中化学竞赛解题指导》等10多本教学用书。关于英才教育的主要论文有:“倾心启导、为国育才”、“化学奥林匹克教育的实验探讨”、“化学竞赛与素质教育”等10多篇论文。1993年参加的湖南师大附中《优化教育措施, 培养拔尖人才的实验与研究》等两项课题分别获得湖南省中小学教研成果二等奖和发展奖。1995年被评为湖南省优秀教师。1993年、1996年两次分别获得湖南省教委省教师奖励基金会颁发的“神箭”英才导师一等奖、二等奖和优胜奖。



由陕西师范大学出版社策划、出版的奥林匹克金牌之路丛书,以其一流的作者、精良的内在质量,赢得了读者的认可。自出版以来,一直常销不衰。1999年度被评为全国教育图书优秀畅销书奖。

到目前为止,本丛书已形成三大系列:竞赛辅导系列(修订版)、竞赛解题指导系列(修订版)、高考到竞赛系列。为了把竞赛训练与同步学习融为一体,最近又新推出双级同步练系列丛书(共23册)。新出版的系列丛书,涵盖7个学科(数学、物理、化学、英语、生物、化学、语文),跨越小学、初中、高中三个阶段,门类齐全,成龙配套,贯穿于竞赛的各个阶段,适用于不同层次的读者。在知识方面,以教材的加深加宽为基础,有较低的起点和较高的落点;在能力方面,通过课本知识与课外知识的相互渗透,使不同层次的学生都有机会能力超前。作者阵容庞大,由培养国际金牌获得者的全国一流专家联袂合作。

承蒙读者的厚爱,几年来我们收到大量读者的来信,对本套书的内容质量、体例设计、学科拓展、售后服务等方面提出了许多宝贵的意见和建议。有的读者提到用了这套书后,其学习成绩大幅度提高,在全国竞赛中也取得了名次;有的读者希望与作者进行沟通,以获得学习方法和解题技巧。这些第一线的作者和热心的读

者的无形支持和爱戴,使我们获益匪浅。在竞赛解题指导系列的修订中,补充了生物、化学科目,对许多栏目做了更为细致的编排,尤其是内在质量进行了严格把关,立求尽善尽美。

竞赛解题指导系列可与竞赛辅导系列配套使用。

本册内容包括三大部分。

第一部分,竞赛训练题详解。依据高中化学竞赛大纲,将涉及的内容按讲编写。每讲中除解答了《高中化学竞赛辅导》一书中的竞赛训练题外,还解答了一些国内外最新的典型竞赛训练题目。

第二部分,竞赛模拟套题及答案。按竞赛大纲的内容和竞赛试题的标准形式编拟了多套模拟试题,并附有解答过程。其目的是为读者提供一个解题能力实际检验与强化提高的机会。在指导思想上追求仿真环境、训练价值与新颖性。

第三部分,全国高中化学竞赛试题及答案。收录了近年来全国高中化学竞赛试题,并给出解答。以后将逐年收录,以便于读者把握竞赛的最新动向。

若想提高解题能力,《高中化学竞赛解题指导》将是你的良师益友。

若想获得竞赛金牌,《高中化学竞赛解题指导》将为你导航指向。

《金牌之路》丛书选题策划组

2001年6月

金牌之路作者阵容

- | | | |
|------|------|------------|
| 张大同 | 特级教师 | (华东师大二附中) |
| 彭大斌 | 特级教师 | (长沙一中) |
| 李安 | 特级教师 | (湖南师大附中) |
| 刘诗雄 | 特级教师 | (武钢三中) |
| 江文哉 | 特级教师 | (福建师大附中) |
| 罗增儒 | 教授 | (陕西师范大学) |
| 高建军 | 高级教师 | (长沙一中) |
| 黄国强 | 高级教师 | (湖南师大附中) |
| 傅丹齐 | 高级教师 | (武钢三中) |
| 欧阳郁华 | 高级教师 | (华中理工大学附中) |



金牌之路出版人：高经纬

金牌之路整体策划：王佰铭

金牌之路整体设计：陶安惠

目 录



第一部分 竞赛训练题详解

第一讲	化学热力学基础	1
第二讲	物质结构基础	36
第三讲	溶液中的化学反应和平衡	72
第四讲	化学反应速率与化学平衡	136
第五讲	元素化学	177
第六讲	烃	219
第七讲	烃的衍生物	256

第二部分 竞赛模拟套题及答案

第一套模拟试题	310
第一套模拟试题答案	316
第二套模拟试题	325
第二套模拟试题答案	331
第三套模拟试题	337
第三套模拟试题答案	344
第四套模拟试题	350
第四套模拟试题答案	357

第五套模拟试题	368
第五套模拟试题答案	374
第六套模拟试题	385
第六套模拟试题答案	391

第三部分 全国高中化学竞赛试题及答案

2000年全国竞赛(初赛)试题	400
2000年全国竞赛(初赛)试题答案	406
2001年全国竞赛(决赛)理论试题	412
2001年全国竞赛(决赛)理论试题答案	421
2001年全国竞赛(决赛)实验试题	428
评分标准及说明	432

【第一讲 化学热力学基础】

题 1 在 20°C 下将 50g 4% 的 NaOH 溶液与 50g 1.825% 的盐酸在绝热容器中混合。在这过程中溶液的温度增加到 23.4°C ，然后，再将 70g ， 20°C 的 3.5% 的硫酸加入以上溶液中。问题：

1. 计算溶液的终了温度 ($C_{\text{溶液}} = 4.19\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)；
2. 测定溶液蒸发后残余的干物质的量。

已知 $A_r(\text{H}) = 1$ $A_r(\text{O}) = 16$ $A_r(\text{Na}) = 23$

$A_r(\text{S}) = 32$ $A_r(\text{Cl}) = 35.5$

【分析】 NaOH 和 HCl 溶液反应，放热即中和热，本质上只是 H^+ 和 OH^- 的中和反应放热，与其他未参与反应的离子（如 Cl^- 、 Na^+ ）无关。硫酸加入溶液中的放热也是中和热，其摩尔热效应和盐酸与碱反应的摩尔热效应是相等的。又反应在绝热容器中进行，因此反应放热完全用于升高体系的温度，反过来由体系的升温所吸收的热量可算出反应的放热量。

$$\square\text{解} \quad (1) \quad n_{\text{NaOH}} = \frac{50 \times 4\%}{40} = 0.05(\text{mol})$$

$$n_{\text{HCl}} = \frac{50 \times 1.825\%}{36.5} = 0.025(\text{mol})$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{70 \times 3.5\%}{98} = 0.025(\text{mol})$$

因此加入 H_2SO_4 后产生的热量与原溶液加盐酸产生热量相等，均为 0.025mol 的中和反应热。设它们之和为 Q ，则

$$Q = 2[(50 + 50) \times 4.19 \times (23.4 - 20)] = 2849.2(\text{J})$$

$$\text{因此体系终温 } T_{\text{终}} = \frac{Q}{170 \times 4.19} + 20 = 24(\text{℃})$$

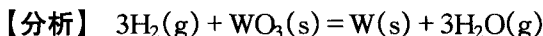
(2) 残余物为 Na_2SO_4 (随着蒸发的进行, H^+ 、 Cl^- 将以 HCl 气体挥发, 最后只留下 Na_2SO_4 的固体)。 Na_2SO_4 的物质的量为 0.025mol , 相应质量 $w = 0.025 \times 142 = 3.55(\text{g})$ 。

题 2 已知 $\text{WO}_3(\text{s})$, $\Delta H_f^\circ = -842.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta G_f^\circ = -764.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}): \Delta H_f^\circ = -242\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta G_f^\circ = -228\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在什么温度条件下, 可用 H_2 还原 WO_3 制备 W ?



$$\Delta H^\circ = 3 \times (-242) - (-842.9) = 117\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 3(-228) - (-764.1) = 80(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_{298}^\circ}{298} = \frac{117 - 80}{298} = 0.12(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\therefore T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{117}{0.12} = 947(\text{K})$$

□解 当温度大于 947K 时 H_2 可还原 WO_3 为 W 。

题 3 上世纪丹麦学者尤利乌斯·托姆森得到一个计算 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在水中溶解热效应(焓变)的式子, 所形成的溶液中对于

每 1mol CuCl_2 有 n mol 的水。 $\Delta H = 3.35 - \frac{21.02(n-10)}{n+11.24} \text{kJ}$ 。

在 20°C (此温度下氯化铜的溶液浓度为 $74.5\text{g}/100\text{g}$ 水) 条件下, 以氯化铜溶解的摩尔焓变对所形成溶液中含水量 n 的关系做图 1-1-1。

(1) 求 x , 试解释图 1-1-1 的特征;

(2) 求 CuCl_2 的摩尔溶解热。

【分析】 由题意 $n = x$ 时, $\Delta H = 0$ 即

$$\Delta H = 3.35 - \frac{21.02(x-10)}{x+11.24} = 0$$

高中化学竞赛解题指导

解得 $x = 14.0$

在饱和溶液中, $\frac{n_{\text{CaCl}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{74.5/134.5}{100/18} = \frac{1.0}{10.0}$

所以当 $n < 10.0$ 时, 图中曲线无物理意义。

当 $10 < n < 14.0$ 时, 溶解过程吸热;

当 $n = 14.0$ 时, 溶解过程无热效应;

当 $n > 14.0$ 时, 溶解过程放热。

当无限稀释时, $n \rightarrow \infty$, 由公式

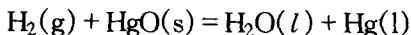
$$\begin{aligned} \Delta H &= 3.35 - \frac{21.02(n-10)}{n+11.24} \\ &= 3.35 - 21.02 \\ &= -17.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

即 CuCl_2 的摩尔溶解热。

□解 (1) $x = 14.0$ (2) $\Delta H = -17.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

题 1 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = -237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = -178.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

又知如下数据:

物质	Hg(l)	HgO(s)	O ₂ (g)
$S_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	77.1	73.2	205.0

计算: (1) 反应 $\text{HgO}(\text{s}) = \text{Hg}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 在 298.15K 下的平衡分压 $p(\text{O}_2)$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$;

(2) 设反应的焓变与熵变不随温度而变, 求 $\text{HgO}(\text{s})$ 在空气中的

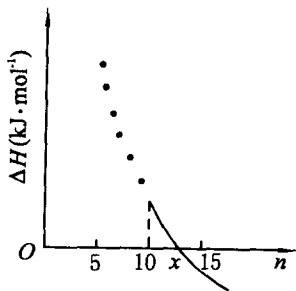


图 1-1-1

起始分解温度。

【分析】(1) 由题设可知反应: $\text{HgO}(\text{s}) = \text{Hg}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = -178.7 - (-237.2) = 58.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln K_p^\ominus = -(\Delta G^\ominus / RT) = \frac{-58.5 \times 10^3}{8.314 \times 298.15} = -23.596$$

$$K_p^\ominus = 5.63 \times 10^{-11}$$

$$\text{又 } K_p^\ominus = (p_{\text{O}_2} / p^\ominus)^{\frac{1}{2}}$$

$$p_{\text{O}_2} = (K_p^\ominus)^2 \times p^\ominus = 3.17 \times 10^{-21} \times 101.3 \text{ kPa} = 3.21 \times 10^{-19} \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta S_m^\ominus \\ &= 58.5 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 298.2 \text{ K} \times 106.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 90.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$(\Delta_r S_m^\ominus = \frac{1}{2} \times 205.0 + 77.1 - 73.2 = 106.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

(2) 当 $p(\text{O}_2) = 0.21 \times 101.3 \text{ kPa}$ 时, $\text{HgO}(\text{s})$ 开始分解。

$$\ln(K_2^\ominus / K_1^\ominus) = \ln(p_2^{\frac{1}{2}} / p_1^{\frac{1}{2}})$$

$$= \frac{1}{2} \ln p_2 / p_1$$

$$= \Delta_r H_m^\ominus / [R(1/T_1 - 1/T_2)]$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \{ [R \ln(p_2 / p_1)] / 2 \Delta_r H_m^\ominus \}$$

$$= \frac{1}{298.2 \text{ K}} - \left[8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \left(\frac{0.21}{3.21 \times 10^{-21}} \right) \right] / 180.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

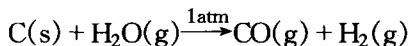
$$T_2 = 799 \text{ K}$$

□解 (1) $p_{\text{O}_2} = 3.21 \times 10^{-19} \text{ kPa}$, $\Delta_r H_m^\ominus = 90.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) $\text{HgO}(\text{s})$ 在空气中起始分解温度为 799K。

题 5 合成氨造气工段生产水煤气是将水蒸气通过炽热的炭, 其反应为

高中化学竞赛解题指导



(1) 设造气炉温度为 1100°C , 求此温度下反应的 $\Delta_r U^\circ$ 、 $\Delta_r H^\circ$ 。

(2) 把制得的 50kg 水煤气 ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) 送进 1atm 、 100°C 的气柜储存, 求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。已知 298K 时有关物质的热力学数据如下:

	C(s)	H ₂ O(g)	CO(g)	H ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		-241.8	-110.5	
$C_p / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	8.64	33.58	29.14	28.84

【分析】 (1) $\Delta_r U^\circ$ 、 $\Delta_r H^\circ$ 只与始态、终态有关而与过程无关。因此可用框图法将复杂过程设计成若干简单过程来计算 $\Delta_r H^\circ$, 进而由 $\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ + W$ 求 $\Delta_r U^\circ$ 。

(2) 涉及的是一个物理过程, 由热容和温度的变化可求出 Q 、 W 以及 ΔU 。

□解 (1) 设计图 1-1-2。

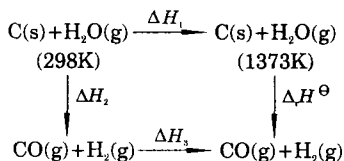


图 1-1-2

由盖斯定律, $\Delta H_1 + \Delta_r H^\circ = \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_1$$

$$\begin{aligned}
 &= (-110.5 + 241.8) + (29.14 + 28.84) \times 1 \times (1373 \\
 &- 298) \times 10^{-3} - (8.64 + 33.58) \times 1 \times (1373 - 298) \times 10^{-3} \\
 &= 148.24 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})
 \end{aligned}$$

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ + W$$

$$\begin{aligned}
 &= \Delta_r H^\ominus - p\Delta V \\
 &= 148.24 \times 10^3 - 1 \times 8.314 \times 1373 \\
 &= 136.82 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad Q &= \Delta H \\
 &= [C_{p, \text{CO}(g)} + C_{p, \text{H}_2(g)}] \times \Delta T \times n \\
 &= (29.14 + 28.84) \times (373 - 1373) \times \frac{50 \times 10^3}{28 + 2} \\
 &= -9.665 \times 10^7 (\text{J}) \\
 &= -9.665 \times 10^4 (\text{kJ})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W &= -nR\Delta T \\
 &= -\frac{2 \times 50 \times 10^3}{30} \times 8.314 \times (373 - 1373) \\
 &= 2.771 \times 10^7 (\text{J}) \\
 &= 2.771 \times 10^4 (\text{kJ})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta U &= Q + W = -9.665 \times 10^4 + 2.771 \times 10^4 \\
 &= -6.894 \times 10^4 (\text{kJ})
 \end{aligned}$$

题 6 制水煤气时,为了维持炉温恒定,实际上将水蒸气与空气(O_2 占21%, N_2 占79%)混合后通过红热的炭,使下列两个反应同时在 1100°C 的炭上发生。



假设反应中有25%的热量损失,要恒定炉温。

(1) 求进料气中水蒸气与空气的体积比。

已知 $C_{p, \text{O}_2} = 29.36 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p, \text{N}_2} = 29.12 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 每生产1吨水煤气,需要多少吨炭?

(3) 若进料气温度为 150°C ,求水蒸气与空气的体积比。

【分析】 炉温恒定说明体系中放热反应放出的热量除去损失的热量应等于吸热反应所吸收的热量。这个关系的存在对应水蒸气和

高中化学竞赛解题指导

空气一个进料比。当进料气本身的温度低于炉温时,放热反应放出的一部分热量需用于预热进料气,相应有一个新的等量关系和进料比。

□解 (1) 设进料气中水蒸气和空气体积比为 $x:1$, 则

$$x \cdot \Delta H_1 = -\Delta H_2 \times 21\% \times (1 - 25\%)$$

$$x \cdot 121.3 = 242.7 \times 0.21 \times 0.75$$

得 $x = 0.32$ 。即进料气中 $V_{\text{H}_2\text{O},(\text{g})} : V_{\text{空气}} = 0.32:1$ 。

(2) 设生产 1 吨水煤气需要 x 吨炭, 由(1)的计算结果及两个反应方程式, 可列出下列方程:

$$\frac{x}{12} \times \frac{0.32}{0.74} \times (12 + 18) + \frac{x}{12} \times \frac{0.42}{0.74} \times \left(12 + \frac{1}{2} \times 32\right) = 1$$

得 $x = 0.4157$ (吨), 即每生产 1 吨水煤气需 0.4157 吨炭。

(3) 设 $V_{\text{H}_2\text{O},(\text{g})} : V_{\text{空气}} = y:1$, 则

$$C_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{g})} \times y \times (1100 - 150) + \Delta H_1 \times y + (C_{p,\text{O}_2} \times 0.21$$

$$+ C_{p,\text{N}_2} \times 0.79) \times (1100 - 150) = -\Delta H_2 \times 0.21 \times (1 - 25\%)$$

$$33.58y \times 950 + 121.3 \times 10^3 y + (29.36 \times 0.21 + 29.12 \times 0.79) \times 950 = 242.7 \times 10^3 \times 0.21 \times 0.75$$

得 $y = 0.0686$, 即此时水蒸气与空气的进料体积比为 0.0686:1。

题 7 通常中和热、溶解热等测定是在一种恒压绝热的量热计(又叫杜瓦瓶)中进行。已知 $\Delta_f H_{\text{m},\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\ominus = -286\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{\text{m},\text{OH}^-(\text{aq})}^\ominus = -230\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。欲测弱酸与强碱反应的中和热, 进行下列实验:

第一步, 量热计热容量的测定。先在杜瓦瓶中装入 350ml $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 在另一带活塞的小储液管中装入 35ml $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 并将储液管放入杜瓦瓶酸液中, 测定反应前温度为 23.20°C , 然后快速吹去活塞, 使碱与酸混合并搅拌, 测得反应后最高温度为 28.33°C 。

第二步,以 350ml $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAC 标准溶液代替盐酸,重复上述操作,测得反应前后温度分别为 23.33°C 、 27.64°C 。

(1) 求 HAC 与 NaOH 的中和热 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$);

(2) 求 HAC 的电离热 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

【分析】 HCl、HAC 和 NaOH 溶液反应放出的热量 Q 应该等于量热计和反应后溶液升高温度所需热量,即 $Q = C_p \Delta t$ 。则 $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}$,又已知 $\Delta_f H_{\text{m},\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ$ 、 $\Delta_f H_{\text{m},\text{OH}^-(\text{aq})}^\circ$ 的数值可求 Q_1 ,从而算出 HAC 和 NaOH 的中和热。 Q_1 、 Q_2 的差值为 HAC 的电离热。

□解 (1) $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(l)$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{\text{m}}^\circ &= \Delta_f H_{\text{m},\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ - \Delta_f H_{\text{m},\text{H}^+(\text{aq})}^\circ - \Delta_f H_{\text{m},\text{OH}^-(\text{aq})}^\circ \\ &= -286 - 0 - (-230) \\ &= -56(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

设 HAC 的中和热为 $Q_{p,m}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$\frac{\Delta_r H_{\text{m}}^\circ}{Q_{p,m}} = \frac{28.33 - 23.20}{27.64 - 23.33} \Rightarrow Q_{p,m} = -47.05(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

(2) HAC 的电离热 = $Q_{p,m} - \Delta_r H_{\text{m}}^\circ = 8.95(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

题 5 用热力学方法说明常温常压下氧以双原子分子存在,而硫却以 S_8 缔环分子构成的斜方晶体存在。已知键焓 $\epsilon_{\text{O-O}} = 144\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\epsilon_{\text{S-S}} = 429.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{\text{m},\text{O}(g)}^\circ = 249.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{\text{m},\text{s}(g)}^\circ = 278.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

【分析】 用热力学方法说明氧和硫存在状态不同的原因即利用 $\Delta_r G^\circ$ 判断 $\text{O}_8 = 4\text{O}_2$, $\text{S}_8 = 4\text{S}_2$ 两反应在常温下能否自发进行。这两个反应 $\Delta_r S^\circ > 0$ 且 $\Delta_r S^\circ$ 随温度变化不大,故可直接用 $\Delta_r H^\circ$ 进行判断。

□解 对于 $\text{O}_8 = 4\text{O}_2$

$$\Delta_r H^\circ = 8\epsilon_{\text{O-O}} - 8\Delta_f H_{\text{m},\text{O}(g)}^\circ = 144 \times 8 - 8 \times 249.2$$