

□ 高 职 高 专 教 材

化学学习指导

HUAXUE
XUEXI ZHIDAO

赵丽珍 纪 卿 张继征 编



化学工业出版社

高职高专教材

化学学习指导

赵丽珍 纪卿 张继征 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共分三部分，分别是无机化学、分析化学、有机化学，每章按要求、重点和难点、主要内容、例题、练习题顺序编排，有利于学生深刻理解化学的基本理论和概念，并能运用所学知识灵活地解决实际问题，并将无机、分析、有机三门化学专业基础课有机地结合起来，为学生学习提供了方便。本书的概括性强，题型多，适用面广。

本书可作为高职高专化学专业学生的学习用书，也可供化学、化工专业的本专科学生及电大、函授大学相应水平的学生自学参考，同时也可作为大学、中学化学教师的教学参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学学习指导/赵丽珍, 纪卿, 张继征编. —北京: 化学工业出版社, 2007. 4
高职高专教材
ISBN 978-7-122-00123-8

I. 化… II. ①赵…②纪…③张… III. 化学-高等学校-教学参考资料 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 036662 号

责任编辑: 张双进
责任校对: 洪雅姝

装帧设计: 张 辉

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

787mm×1092mm 1/16 印张 17¼ 字数 463 千字 2007 年 7 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: 27.00 元

版权所有 违者必究

前 言

在长期的教学实践中，我们深深体会到：要想使学生能够深刻理解化学的基本理论和基本概念，并能用所学的理论知识灵活地解决实际问题，提高学生分析问题和解决问题的能力，就必须引导学生在复习基本知识的基础上多做练习题。根据目前化学专业专科教材少、习题集更少的状况以及专升本的需要，我们编写了这本《化学学习指导》作为教学辅导书，其目的是为了进一步提高高职高专化学教育的教学质量。

全书共分三篇，分别是无机化学、分析化学、有机化学。无机化学篇由赵丽珍编写，分析化学篇由张继征编写，有机化学篇由纪卿编写。每部分包括以下五方面的内容。

1. 要求

根据教材内容和教学大纲，简单阐述了对各章内容掌握情况的要求。

2. 重点和难点

指出了各章的重点和难点，使学生在能够分清主次。

3. 内容要点

将各章的主要内容进行了概括和归纳，以便学生复习。

4. 例题剖析

选各章习题中的典型题进行了解答和剖析，起到触类旁通的作用。

5. 习题

根据各章的内容选取了多种类型的习题。

本书在编写的过程中得到了曹宝亮教授的大力帮助，在此深表感谢。对给予我们帮助的化学工业出版社表示衷心的感谢。

由于时间紧迫水平所限，书中的不妥之处在所难免，恳请老师和同学们批评指正。

编 者

2006 年 10 月

目 录

无机化学篇

第一章	化学的一些基本概念和定律	1
第二章	热化学	5
第三章	化学反应速率	11
第四章	化学平衡	15
第五章	氢、水、溶液和胶体	20
第六章	电解质溶液和电离平衡	24
第七章	原子结构和元素周期律	30
第八章	化学键 分子结构和晶体	35
第九章	氧化还原反应	42
第十章	卤素	47
第十一章	氧族元素	51
第十二章	氮族元素	54
第十三章	碳、硅、硼	58
第十四章	铝族和锆分族	63
第十五章	碱金属和碱土金属	66
第十六章	配位化合物	69
第十七章	铜族和锌族	74
第十八章	过渡元素	77

分析化学篇

第一章	定量分析误差和分析数据的处理	82
第二章	滴定分析法概述	90
第三章	酸碱滴定法	94
第四章	配位滴定法	106
第五章	氧化还原滴定法	116
第六章	沉淀滴定法	129
第七章	重量分析法	134
第八章	吸光光度法	143

有机化学篇

第一章	绪论	152
第二章	烷烃	154
第三章	烯烃	159

第四章 炔烃和二烯烃·····	165
第五章 脂环烃·····	172
第六章 对映异构·····	179
第七章 芳烃·····	186
第八章 卤代烃·····	193
第九章 醇、酚、醚·····	200
第十章 醛和酮·····	207
第十一章 羧酸及其衍生物·····	216
第十二章 含氮有机化合物·····	225
第十三章 杂环化合物·····	238
第十四章 碳水化合物·····	243
 有机化学期末测试卷 ·····	 249
2004 年专升本化学专业综合试卷 ·····	253
2005 年专升本化学专业综合试卷 ·····	258
有机化学期末测试卷答案 ·····	262
2004 年专升本化学专业综合试卷答案·····	264
2005 年专升本化学专业综合试卷答案·····	268

无机化学篇

第一章 化学的一些基本概念和定律

一、要求

1. 掌握原子、分子、元素、核素、同位素、原子量、摩尔等概念以及相似概念间的区别和联系。
2. 掌握理想气体状态方程、混合气体分压定律并能进行有关计算。
3. 了解气体扩散定律和国际单位制。

二、重点和难点

重点：元素、原子、分子、核素、同位素等基本概念；理想气体状态方程及混合气体分压定律的有关计算。

难点：元素等基本概念和混合气体分压定律。

三、内容要点

1. 基本概念（略）
2. 理想气体状态方程

(1) 理想气体的概念 理想气体是指构成这种气体的分子本身没有体积、分子间没有作用力的假想气体。实际上它并不存在，它是人们研究气体状态变化时提出的一种物理模型。通常可将高温低压下的实际气体近似地看作理想气体。

(2) 理想气体状态方程式 该方程是对气体性质和状态变化规律的实验总结，它确定了 p 、 V 、 T 、 n 间的定量关系。其定量的数学关系为

$$pV = nRT$$

式中， p 为气体的压力； V 为气体的体积； n 为气体的物质的量； T 为气体的热力学温度； R 为摩尔气体常数简称气体常数，在国际单位制中 $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

根据理想气体状态方程可得到在特定条件下，理想气体状态方程的特定的表达形式。

① n 一定， p 、 V 、 T 改变，则有 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$

② n 、 T 一定， p 、 V 改变，则有 $p_1 V_1 = p_2 V_2$

③ n 、 p 一定， T 、 V 改变，则有 $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$

④ p 、 V 一定， n 、 T 改变，则有 $\frac{n_1}{n_2} = \frac{T_2}{T_1}$

⑤ 将 $n = \frac{m}{M}$ 代入理想气体状态方程则有 $M = \frac{mRT}{pV}$ 。式中的 m 为气体的质量 g ， M 为气体的摩尔质量 g/mol 。

⑥ 将 $\rho = \frac{m}{V}$ 代入理想气体状态方程则有 $M = \frac{RT\rho}{p}$ 。式中 ρ 为气体的密度。

上述不同形式的表达式用于不同条件下的有关计算。它们均适用于高温低压下的实际气体。

3. 混合气体分压定律

(1) 分压的概念 在混合气体中,若各组分气体间不发生任何作用,则组分气体如同单独存在一样。因此组分气体的 p 、 V 、 T 、 n 间的关系仍然遵循理想气体状态方程。根据气体的扩散性可得 $p_i = \frac{n_i RT}{V}$, p_i 称为气体 i 的分压。

分压:在一定温度下,混合气体中各组分气体对容器壁产生的压力。

(2) 分压定律 混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。其数学表达式为

$$p = p_1 + p_2 + \cdots = \sum p_i$$

p 与 p_i 的关系是 $p_i = p \frac{n_i}{n} = x_i p$

式中, x_i 为组分气体 i 的物质的量分数,也称为摩尔分数。

4. 分体积定律

(1) 分体积的概念 混合气体中某组分气体具有与混合气体具有相同温度和压力时所占有的体积,用 V_i 表示。

(2) 分体积定律 混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。其数学表达式为 $V = V_1 + V_2 + \cdots = \sum V_i$

V 与 V_i 的关系是 $V_i = V \frac{n_i}{n} = x_i V$

式中, x_i 为气体 i 的摩尔分数。

5. 气体扩散定律

在一定的温度和压力下,气体的扩散速度与气体密度的平方根成反比。这个结论称为气体扩散定律。它是英国物理学家 Graham 在实验的基础上得到的,其数学表达式为

$$u \propto \sqrt{\frac{1}{\rho}}$$

式中, u 为气体的扩散速度, ρ 为气体的密度。对于同温同压下的两种不同的气体 A、B,

则有
$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

根据 $d = \frac{\rho M}{RT}$ 可知,同温同压下两种不同的气体间有下述关系。

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

应用上述数学表达式时一定要注意各公式的应用条件。

6. 范德瓦尔斯 (van der waals) 气体状态方程

真实气体的行为在一定程度上总会偏离理想气体状态方程式,产生偏差的原因是分子间的相互作用和分子的体积。能够较准确地描述真实气体状态的方程有范德华方程

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

该方程式是半经验的。一般地说,气体的沸点越高, a 值越大;分子越大, b 值越大。

四、例题剖析

1. 在 1000°C 和 97kPa 下测得硫蒸气的密度为 0.5977g/dm^3 , 求硫蒸气的摩尔质量和分子式。

$$\text{解 } M = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{p} = \rho \frac{RT}{p} = \frac{0.5977 \times 8.314 \times (1000 + 273)}{97 \times 10^3} = 0.065 \text{ kg/mol} = 65 \text{ g/mol}$$

一个硫蒸气分子中硫原子的个数是 $\frac{65}{2} \approx 2$

所以, 分子式为 S_2 。

答 硫蒸气的摩尔质量是 65 g/mol , 分子式为 S_2 。

2. 一个 280 K 的敞开广口瓶里的气体需要加热到什么温度才能使 $\frac{1}{3}$ 的气体逸出瓶外?

解 $pV = nRT$

因为 p 、 V 一定,

$$\text{所以 } T_1 n_1 = T_2 n_2 \quad T_2 = \frac{T_1 n_1}{n_2} = \frac{280 \times n_1}{\left(n_1 - \frac{n_1}{3}\right)} = 280 \times \frac{3}{2} = 420 \text{ K}$$

答 (略)。

3. 在 291 K 和 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下将 $2.70 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 被水蒸气饱和了的空气通过装 CaCl_2 的干燥管, 测得干燥空气的质量为 3.21 g , 求 291 K 下水的饱和蒸气压。

解 含饱和水蒸气的空气的物质的量为 n

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 2.70 \times 10^{-3}}{8.314 \times 291} = 0.113 \text{ mol} = n_{\text{水}} + n_{\text{空}}$$

$$n_{\text{水}} = 0.113 - \frac{3.21}{29} = 2.31 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$p_{\text{水}} = p X_{\text{水}} = 1.013 \times 10^5 \times \frac{2.32 \times 10^{-3}}{0.113} = 2.07 \times 10^3 \text{ Pa}$$

答 (略)。

4. 在 300 K 时, 将电解水所得而经干燥的氢气和氧气的混合气体 40.0 g 通入 60.0 L 的真空中, 问氢气和氧气的分压各为多少帕?

解 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

设: 生成的氢气为 $x \text{ g}$, 则生成氧气的质量为 $(40.0 - x) \text{ g}$

根据电解反应方程可得 $\frac{4}{32} = \frac{x}{40.0 - x}$

$$x = 4.4444 \text{ g}$$

$$p_{\text{氢}} = \frac{m_{\text{氢}} RT}{M_{\text{氢}} V} = \frac{4.444 \times 8.314 \times 300}{2 \times 60.0 \times 10^{-3}} = 0.9234 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{氧}} = \frac{1}{2} p_{\text{氢}} = \frac{0.9234 \times 10^5}{2} = 0.4617 \times 10^5 \text{ Pa}$$

答 (略)。

5. 试讨论, 为什么有的元素的相对原子质量的有效数字的位数多达 9 位, 而有的元素的相对原子质量的有效数字却少至 3~4 位?

答 单核元素只有一种核素, 其丰度为 100%, 丰度的不确定性对它们的相对原子质量的准确性的影响较小, 因而它们的相对原子质量十分准确, 有效数字达到的位数较多。而对于多核素元素, 由于丰度测定的不准确, 同位素越多, 同位素丰度的不确定性对它们的相对原子质量的准确性的影响越大, 相对原子质量的不确定性就较高了; 有效数字达到的位数就少。特别是那些不同来源的样品中同位素丰度涨落很大的元素, 相对原子质量的不确定性就更明显了。

6. 为什么把分子定义为“保持物质一切性质的最小微粒”是不准确的?

答 因为物质的性质包括物理性质和化学性质,而分子只保持物质的化学性质。分子是保持物质化学性质的最小微粒。

五、习题

1. 判断下列说法是否正确,并说明理由。

(1) 氧的相对原子质量就是一个氧原子的质量。

(2) 氧的相对原子质量等于氧的质量数。

(两种说法均不对,理由是均不符合相对原子质量的定义)

2. 对于一定量的混合气体,试回答下列问题。

(1) 恒压下,温度变化时各组分气体的体积分数是否变化? (不变)

(2) 恒温下,压力变化时各组分气体的分压是否变化? (变)

(3) 恒温下,体积变化时各组分气体物质的量分数是否变化? (不变)

3. 计算 298.15K 和热力学标准压力下 1mol 理想气体的体积。 (24.79L)

4. 某气体在 293K 和 $9.97 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时的体积为 0.19 dm^3 , 质量为 0.132g。求该气体的摩尔质量。它可能是什么气体? (17, 可能是 NH_3)

5. 常温常压下充满气体的石英安瓿被整体加热到 800K 时急速用火封闭,问封闭瓶内的气体在常压下的压力为多大? ($3.7 \times 10^4 \text{ Pa}$)

6. 混合气体中有 4.4g CO_2 , 14g N_2 和 12.8g O_2 , 总压为 $2.026 \times 10^5 \text{ Pa}$, 求各组分气体的分压。

(二氧化碳、氮气、氧气的分压分别为 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $8.1 \times 10^4 \text{ Pa}$)

7. 排水集气法得到的气体是饱和水蒸气与某种纯净气体的混合气体,若忽略水柱的压力,混合气体的总压等于环境的压力。现用排水集气法在常温常压下收集到 $2.500 \times 10^{-1} \text{ L}$ 的气体,问收集到的 H_2 的物质的量和干燥 H_2 的体积是多少? 已知在 298 K 下水的饱和蒸气压为 3.167 kPa 。 ($9.898 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 0.2422 L)

8. 一个人每天呼出的 CO_2 相当于标准状态下的 $5.8 \times 10^2 \text{ L}$ 。在空间站的密闭舱中,宇航员呼出的 CO_2 用 LiOH 吸收。写出该反应的反应方程式,并计算每位宇航员每天需要 LiOH 的质量。 ($1.24 \times 10^3 \text{ g}$)

第二章 热 化 学

一、要求

1. 了解热力学的常用术语，掌握状态函数的特点。
2. 掌握反应热、焓变及标准生成焓的概念。
3. 掌握盖斯定律，并能用其进行热化学的有关计算。
4. 熟悉吉布斯-亥姆霍兹公式（反映 ΔG 与 ΔH 、 ΔS 的关系），掌握化学反应自由能变的计算并会用其判断化学反应进行的方向。

二、重点和难点

重点：焓、焓、自由能及反应的焓变、自由能变的计算。

难点：焓及自由能。

三、内容要点

（一）基本概念

体系、环境、状态和状态函数、热力学能、容量性质和强度性质、功、热、过程和途径等。上述概念的具体内容略。

（二）热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒定律的具体体现，其数学表达式为

$$\Delta U = Q + W$$

其意义为：体系热力学能的改变量等于体系从环境吸收的热量和环境对体系所做的功之和。

关于功和热符号的规定：体系吸热 Q 为正，体系放热 Q 为负，体系对环境做功 W 为负，环境对体系做功 W 为正。

（三）化学反应的热效应与焓变

1. 反应热（化学反应的热效应）

对于只做体积功的化学反应体系，当终态的温度恢复到始态时，整个过程中体系吸收或放出的热量，称为该反应的反应热。恒容下的反应热用 Q_v 表示，恒压下的反应热用 Q_p 表示。

2. 焓和焓变

焓（ H ）是状态函数，定义 $H = U + pV$ 其绝对值无法测定。当体系的状态改变时其焓变可由下式求得： $\Delta H = H_{\text{产物}} - H_{\text{反应物}}$

体系在恒压和不做体积功的条件下 $\Delta H = Q_p$

若不特别指出，一般化学反应均为恒压反应。

3. 标准生成焓

（1）热力学标准态（后面简称标准状态）

所谓热力学标准态，对于气体物质，是指各气体的分压均为 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ；对于液体和固体，是指在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下的纯液体或纯固体物质；对于溶液，是指其浓度（严格讲应为活度）为 1 mol/L 。

热力学标准态对温度没有要求。要注意热力学标准态与理想气体标准态（ 273 K ， 101325 Pa ）、环境状态（ 298 K ， 101325 Pa ）的区别。

(2) 标准生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$)

在标准状态和指定温度下, 由最稳定的单质生成 1mol 某物质时的恒压反应热称为该物质的标准生成焓或标准生成焓。用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示。其单位为 kJ/mol。

由上可知最稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$ 时, 常见物质的标准生成焓化学手册上有。

4. 热化学方程式

凡注明反应热的化学方程式称为热化学方程式。

书写热化学方程式应注意以下几点:

- ① 注明物质的状态。水溶液用 aq 表示。
- ② 注明方程式中各物质化学式前的系数 (可以是整数也可以是分数)。
- ③ 注明反应的温度和压力。
- ④ 热力学标准态和 298 时的反应热用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 表示, 其他温度时用 $\Delta_r H_{m,(T)}^\ominus$ 表示。

5. 盖斯定律

在恒容或恒压条件下, 化学反应不管是一步完成还是分步完成, 只要反应的始终态相同, 则反应热就相同。这就是盖斯定律。

由盖斯定律可得 反应₁ = 3 反应₂ + 2 反应₃ 则 $\Delta H_1 = 3\Delta H_2 + 2\Delta H_3$

若反应₁ = 3 反应₂ - 2 反应₃ 则 $\Delta H_1 = 3\Delta H_2 - 2\Delta H_3$

6. 化学反应热效应 (焓变) 的计算

- ① 由反应热计算反应热 (直接利用盖斯定律计算)
- ② 由标准生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$) 计算反应热

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum (n_i \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{产物}} - \sum (n_i \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{反应物}}$$

- ③ 由燃烧热求反应热

在标准状态下物质的燃烧热用 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示则

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum (n_i \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{反应物}} - \sum (n_i \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{产物}}$$

(四) 化学反应的熵变

1. 熵的概念

熵是描述体系内部微粒分布混乱程度的物理量, 用 S 表示。其单位为 J/(mol · K)。

2. 影响熵的因素

影响熵的主要因素是物质的聚集态和温度。对于同一物质, $S_g > S_l > S_s$, 而且温度越低其熵值越小。

3. 热力学第三定律

任何纯净物质的完整晶体在绝对零度时的熵值为零。这就是热力学第三定律。

由此可知任何纯净物质在绝对零度时的熵值为零, 而在常温下的熵值不为零。

4. 物质的标准熵值

在标准状态和指定温度下, 1mol 纯物质的熵值, 用 $S_T^\ominus$ 表示, 298K 时用 $S^\ominus$ 表示。 $S^\ominus$ 手册上有。

5. 化学反应的熵变

$$\Delta_r S = \sum (n_i S_i)_{\text{产物}} - \sum (n_i S_i)_{\text{反应物}}$$

(五) 化学反应的自由能变和化学反应的方向

1. 吉布斯自由能

体系中可以用来做有用功的能量称为吉布斯自由能, 简称自由能。用 G 表示。 $G = H - TS$

2. 物质的标准生成自由能

在标准状态和指定温度下, 由稳定状态的单质生成 1mol 某物时的自由能变称为该物质的

标准生成自由能。用 $\Delta_f G_{m(T)}^\ominus$ 表示, 单位为 kJ/mol 。298K 时用 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示。

3. 化学反应中自由能变 $\Delta_r G_{m(T)}^\ominus$ 的计算

(1) 标准状态和 298 时 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum (n_i \Delta_f G_m^\ominus)_{\text{产物}} - \sum (n_i \Delta_f G_m^\ominus)_{\text{反应物}}$$

(2) 标准状态非 298K 下自由能变的计算 (利用布斯-亥姆霍兹公式)

$$\Delta_r G_{m(T)}^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

4. 化学反应方向的判据

$\Delta_r G < 0$ 反应自发正向进行;

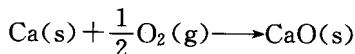
$\Delta_r G = 0$ 反应处于化学平衡;

$\Delta_r G > 0$ 反应非自发正向进行, 即自发逆向进行。

四、例题剖析

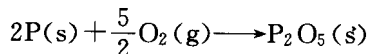
1. 若已知 12g 钙燃烧时放出 190.8kJ 的热; 6.2g 磷燃烧时放出 154.9kJ 的热; 而 168g 氧化钙与 142g 五氧化二磷相互作用时, 放出 672.0kJ 的热。试计算结晶状正磷酸钙的生成热。

解



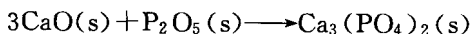
由反应方程式可得: $12 : 190.8 = 40 : \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaO})$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CaO}) = -636 \text{ kJ/mol}$$



由反应方程式可得: $6.2 : 154.9 = 2 \times 31 : \Delta_f H_m^\ominus(\text{P}_2\text{O}_5)$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{P}_2\text{O}_5) = -1549 \text{ kJ/mol}$$



$$\begin{array}{cc} 168 & 142 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \sum (n_i \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{产物}} - \sum (n_i \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{反应物}} \\ &= \Delta_f H_m^\ominus[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] - 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CaO}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{P}_2\text{O}_5) \\ &= -672.0 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = -672.0 + 3 \times (-636) + (-1549) = -4129 \text{ kJ/mol}$$

答 (略)。

2. 反应 $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在敞开容器体系中燃烧, 测得其 298K 时的恒压反应热为 -2220 kJ/mol , 求:

(1) 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是多少?

(2) 反应的 ΔU 是多少?

解 (1) $\Delta_r H_m^\ominus = -2220 \text{ kJ/mol}$

(2) $\Delta U = Q + W = \Delta_r H_m^\ominus - p\Delta V = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta nRT$

$$= -2220 - (-3) \times 298 \times 10^{-3} \times 8.314 \times (-3) = -2212.6 \text{ kJ/mol}$$

答 (略)。

3. 分辨如下概念的物理意义

(1) 封闭系统和孤立系统。

(2) 功、热和能。

(3) 热力学能和焓。

(4) 生成焓、燃烧焓和反应焓。

(5) 过程的自发性和可逆性。

答 (1) 封闭系统是无物质交换而有能量交换的热力学系统; 孤立系统是既无物质交换又无能量交换的热力学系统。

(2) 热是系统与环境之间的温度差异引起的能量传递方式, 除热外的所有其他能量传递形式都叫做功, 功和热是过程量 (非状态函数); 能是物质所具有的能量和物质能做某事的能力, 是状态量 (状态函数)。

(3) 热力学能, 即内能, 是系统内各种形式能量的总和; 焓, 符号为 H , 定义式为 $H = U + pV$ 。

(4) 在热力学标态下由最稳定单质生成 1mol 物质的反应焓变称为该物质的标准摩尔生成焓, 简称生成焓; 1mol 燃料与氧气发生完全燃烧放出的热称为燃烧焓; 反应焓是发生 1mol 反应的焓变。

(5) 过程的自发性是指在自然界能自然而然发生的性质; 可逆性是指一个过程中每个状态都无限接近平衡的性质。

4. 判断以下说法的正确与错误, 尽量用一句话给出你做出判断的根据。

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

答 (1) 错误。生成焓是在热力学标态下由最稳定单质生成 1mol 物质的反应焓, 所以碳酸钙的生成焓等于反应 $\text{Ca}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}, \text{石墨}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$ 的反应焓。

(2) 错误。标准熵是 1mol 物质处于标态时所具有的熵值, 热力学第三定律指出, 只有在温度 $T=0\text{K}$ 时, 物质的熵值才等于零, 所以, 标准熵一定是正值。

5. 298K 时, 水的蒸发热为 43.93kJ/mol。计算蒸发 1mol 水时的 Q_p 、 W 和 ΔU 。

解

$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_r H_m^\ominus = 43.93\text{kJ/mol}$$

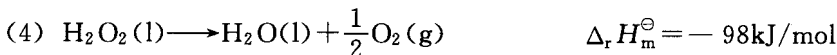
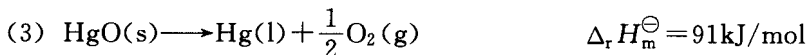
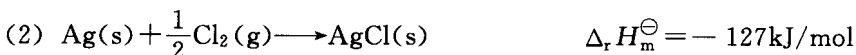
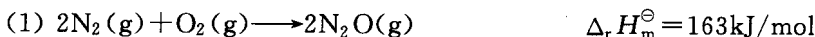
$$Q_p = \Delta_r H_m^\ominus = 43.93\text{kJ/mol}$$

1mol 水蒸发过程做的体积功为

$$W = p\Delta V = \Delta nRT = 1 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298 = 2.48\text{kJ/mol}$$

$$\Delta U = Q - W = 43.93 - 2.48 = 41.45\text{kJ/mol}$$

6. 分析下列反应自发进行的温度条件。



解 反应自发进行的前提是反应的 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus < 0$, 由吉布斯-亥姆霍兹公式 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$, $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ 值与温度有关, 反应温度的变化可能使 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ 符号发生变化。

(1) $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$, 在任何温度下, $\Delta_r G_{m,T}^\ominus > 0$, 反应都不能自发进行。

(2) $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$, 在较低温度下, $\Delta_r G_{m,T}^\ominus < 0$, 即低温有利于反应自发进行。

(3) $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$, 若使反应自发进行, $\Delta_r G_{m,T}^\ominus < 0$, 必须提高温度, 即高温有利于反应自发进行。

(4) $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$, 在任何温度时, $\Delta_r G_{m,T}^\ominus < 0$, 即在任何温度下反应均能自发进行。

7. 已知下列数据:

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(\text{Sn, 白}) &= 0 & \Delta_f H_m^\ominus(\text{Sn, 灰}) &= -2.1 \text{ kJ/mol} \\ S_m^\ominus(\text{Sn, 白}) &= 51.5 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} & S_m^\ominus(\text{Sn, 灰}) &= 44.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}\end{aligned}$$

求 $\text{Sn(白)} \rightleftharpoons \text{Sn(灰)}$ 的相对温度。

解
$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Sn, 灰}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Sn, 白}) = -2.1 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{Sn, 灰}) - S_m^\ominus(\text{Sn, 白}) = 44.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} - 51.5 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \\ &= -7.2 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}\end{aligned}$$

相变过程
$$\Delta_r G_m^\ominus = 0 \quad \text{即} \quad \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 0$$

得相变温度为

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{-2.1}{-7.2 \times 10^{-3}} = 219.7 \text{ K}$$

五、习题

1. 查阅标准摩尔生成焓数据, 计算火箭燃料肼和氧化剂过氧化氢反应生成气态氮和水蒸气推动火箭的反应热 (298K)。 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (-642.34 kJ/mol)

2. 求氯化铵在标准态下的分解温度 (NH_4Cl 、 HCl 、 NH_3 的生成焓和标准熵请查手册) (618K)

3. 查阅热力学表中的生成焓和标准熵计算反应

$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 3\text{Fe}(\text{g}) + 4\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准自由能变化 (298K)。 (-13.448 kJ/mol)

4. 指出下列反应哪些是熵增过程? 哪些是熵减过程?

(1) 从饱和溶液中析出晶体。(熵减)

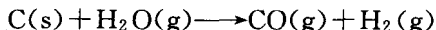
(2) 水蒸发为水蒸气。(熵增)

(3) 碳和氧生成一氧化碳。(熵增)

(4) 固体表面吸附空气。(熵减)

5. 在 373K 时, 水的蒸发热为 40.58 kJ/mol 。计算在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 373K 下, 1 mol 水汽化过程的 ΔU 和 ΔS (假定水蒸气为理想气体, 液态水的体积可忽略不计)。[内能的改变量为 37.479 kJ/mol , 熵变为 $109 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$]

6. 制水煤气是将水蒸气自红热的炭中通过, 有下列反应发生



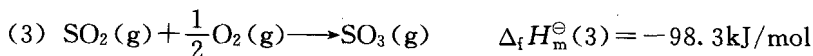
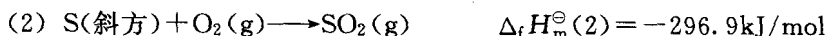
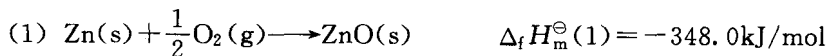
将此混合气体冷至室温即得水煤气, 其中含有 CO , H_2 及少量 CO_2 (水蒸气可忽略不计)。若 C 有 95% 转化为 CO , 5% 转化为 CO_2 , 则 1 dm^3 此种水煤气燃烧产生的热量是多少 (燃烧产物都是气体)? (-10.2 kJ)

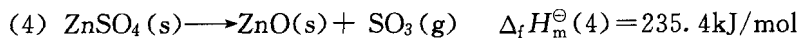
已知:

	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	H_2
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ/mol})$	-110.5	-393.5	-241

7. 在一密闭的量热计中将 2.456 g 正癸烷 ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, l) 完全燃烧, 使量热计中的水温由 296.32 K 升至 303.51 K 。已知量热计的比热容为 16.24 kJ/K , 求正癸烷的燃烧热。 (-6275.7 kJ/mol)

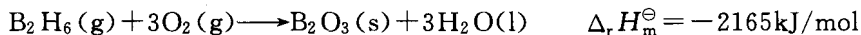
8. 已知下列数据





求 $\text{ZnSO}_4(\text{s})$ 的标准生成热。(-978.6 kJ/mol)

9. 常温常压下 $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ 燃烧放出大量的热



相同条件下 1 mol 单质硼燃烧生成 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ 时放热 636 kJ , $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准生成热为 -285.8 kJ/mol , 求 $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准生成热。(35.6 kJ/mol)

10. 通过计算说明能否用 $\text{CaO}(\text{s})$ 吸收高炉废气中的 SO_3 气体以防止 SO_3 污染环境。所用数据查手册。(能用)

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

12. 通过计算回答反应 $\text{SbCl}_5(\text{g}) \longrightarrow \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ (所用数据查手册)

(1) 在常温下能否自发进行? (不能)

(2) 在 500°C 时能否自发进行? (能)

13. 请自编一题, 利用乙酸、碳、氢气的燃烧热求乙酸的标准生成焓。

第三章 化学反应速率

一、要求

1. 了解化学反应速率的概念，掌握反应速率的表示法。
2. 初步了解反应速率理论和活化能的概念。
3. 掌握浓度、温度、催化剂对反应速率的影响，能用有效碰撞理论解释影响化学反应速率的因素。

二、重点和难点

重点：影响化学反应速率的因素。

难点：化学反应速率理论。

三、内容要点

(一) 化学反应速率的表示 (略)

(二) 有效碰撞理论

有效碰撞理论的中心思想是：化学反应的先决条件是反应物分子间的碰撞，在碰撞中只有能量较高的活化分子间的碰撞才是有效碰撞，有效碰撞才能引起反应。

因此，反应速率的快慢取决于反应物中的活化分子数。

(三) 影响反应速率的因素

1. 浓度对反应速率的影响 (化学反应速率方程)

浓度是影响反应速率的重要因素之一。在一定温度下，表明反应物浓度与反应速率之间定量关系的方程式，被称为反应速率方程。

反应 $Aa+Bb \longrightarrow Np+Mq$ 的速率方程为 $v = kc_a^e c_b^f$

反应的速率方程是由实验确定的。即 e 和 f 通过实验确定。对于简单反应可由质量作用定律确定。若反应 $Aa+Bb \longrightarrow Np+Mq$ 为简单反应，则由质量作用定律可得其速率方程为 $v = kc_a^A c_b^B$

速率方程中 k 为速率常数，它是速率快慢的特征常数，其大小取决于本性和温度，单位取决于反应级数。在速率方程中，各反应物浓度的指数之和称为反应的反应级数。它可以是整数，也可以是分数。

2. 温度对速率的影响

阿仑尼乌斯公式： $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 其中 k 为速率常数， E_a 为活化能， A 是一个常数，称作频率因子。

由阿仑尼乌斯公式可得 $\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$

对于给定的反应，若已知某一温度下的速率常数，可求得另一温度下的速率常数。

3. 催化剂对速率的影响

催化剂具有选择性。其最大的特点是只改变反应的速率不改变平衡常数，不使平衡发生移动；只改变反应的途径不改变反应的方向；不改变反应的始终态，因此不改变体系的状态函数。

由于催化剂能改变反应的途径、改变反应的活化能，所以能改变反应速率。