

高校经典教材同步辅导
配套同济大学《普通化学》

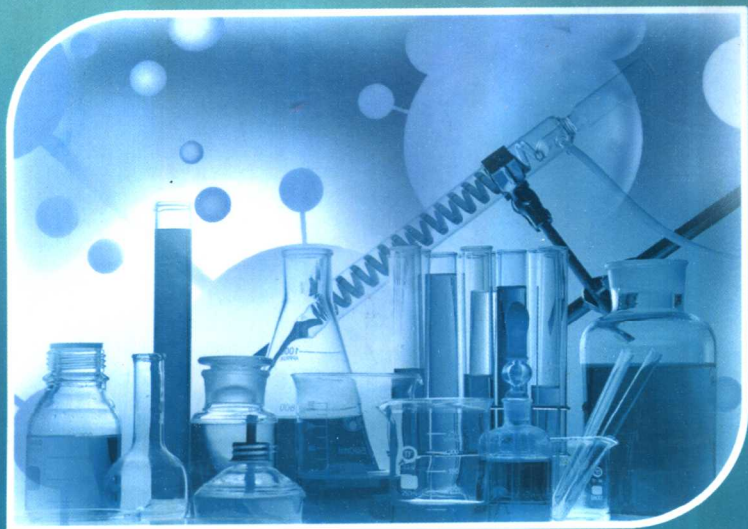
九章丛书

普通化学

辅导及习题全解

主编 / 苏荣华 苏志平 闫道英
编写 / 九章系列课题组

- 知识点窍 ■ 逻辑推理
- 习题全解 ■ 全真考题
- 名师执笔 ■ 题型归类



人民日报出版社

高校经典教材同步辅导

普通化学

(同济大学教研室编)

辅导及习题全解

主编 苏荣华 苏志平 闫道英
编写 九章系列课题组
杨富云 孙怀东
曾 鹏 杜艳平

人民邮电出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学 / 苏荣华等编. —北京: 人民日报出版社, 2005. 11

(高校经典教材同步辅导)

ISBN 7-80208-299-4

I. 普… II. 苏… III. ①普通化学—高等学校—教学参考资料
IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 122491 号

普通化学

主 编: 苏荣华 苏志平 闫道英

责任编辑: 文 一

封面设计: 伍克润

出版发行: 人民日报出版社

社 址: 北京金台西路 2 号

邮政编码: 100733

经 销: 新华书店

印 刷: 北京顺天意印刷有限公司

开 本: 787×960 1/16

字 数: 218 千字

印 张: 15.75

印 数: 3000

印 次: 2006 年 2 月第 1 版 第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-80208-299-4/J·173

定 价: 18.80 元(全五册·128.00 元)

目 录

第一章 化学反应的基本规律	1
一、基本要求	1
二、知识点归纳	1
三、课后习题详解	8
四、历年经典考题及其解析	17
五、综合自测题	23
第二章 水基分散系	35
一、基本要求	35
二、知识点归纳	35
三、课后习题详解	37
四、历年经典考题及其解析	45
五、综合自测题	50
第三章 溶液中的化学平衡	58
一、基本要求	58
二、知识点归纳	58
三、课后习题详解	68
四、历年经典考题及其解析	81
五、综合自测题	94
第四章 结构化学	108
一、基本要求	108
二、知识点归纳	108
三、课后习题详解	114
四、历年经典考题及其解析	123

五、综合自测题	127
第五章 单质及无机化合物	137
一、基本要求	137
二、知识点归纳	137
三、课后习题详解	141
四、历年经典考题及其解析	150
五、综合自测题	156
第六章 有机化合物	168
一、基本要求	168
二、知识点归纳	168
三、课后习题详解	173
四、历年经典考题及其解析	178
五、综合自测题	187
第七章 有机高分子化合物	197
一、基本要求	197
二、知识点归纳	197
三、课后习题详解	199
四、历年经典考题及其解析	203
五、综合自测题	205
模拟试题(一)	209
模拟试题(二)	217
模拟试题(三)	224
模拟试题(四)	231
实验一 HAc 电离度和离解常数的测定	239
实验二 化学反应速率的测定	241

第一章 化学反应的基本规律

一、基本要求

1. 掌握化学反应中的基本概念,如体系,环境,热,功,热力学能,标准生成焓,标准摩尔焓,标准摩尔熵,标准摩尔吉布斯函数变等。
2. 理解化学反应中的质量守恒定律,热力学第一定律,热力学第二定律,盖斯定律,熵增原理及熵判据,吉布斯自由能及其判据,道尔顿分压律等。
3. 熟练掌握标准摩尔生成焓变 $\Delta_f H_m^\ominus$,标准摩尔熵变 $\Delta_f S_m^\ominus$,标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_f G_m^\ominus$,标准平衡常数 K 的计算。
3. 了解影响化学平衡的因素,影响化学反应速率的因素等。

二、知识点归纳

(一)基本概念

1. 体系:热力学中将研究的物质系统称为体系。
2. 环境:体系以外与之有密切联系的部分。
敞开系统:与环境之间,既有物质交换,又有能量交换的体系。
封闭系统:与环境之间只有能量交换,没有物质交换的体系。
孤立系统:与环境之间既无物质交换,又无能量交换的体系。
3. 相:体系内物理性质和化学性质完全相同的部分。
4. 体系的状态:体系所处的状况。
5. 状态函数:描述体系宏观物理性质和化学性质的物理量称为体系的状态函数。
状态函数的主要特点:状态函数的变化量只取决于体系的初始状态和终止状态,而与过程变化的具体途径无关。
6. 热是体系与环境之间由于温度差而引起的能量传递形式,以符号 Q 表示。一般规定体系吸热为正,放热为负。热不是状态函数。
7. 功是除热以外的其它形式的能量传递形式,以符号 W 表示。规定:体系对环境

做功取负值,环境对体系做功取正值。

功可以分为 $\begin{cases} \text{体积功: 体系发生体积变化时的功, 计算公式为 } W_{\text{体}} = -p_{\text{外}} \cdot \Delta V \\ \text{非体积功: 如电功、机械功等} \end{cases}$

功不是状态函数。

8. 热力学能(亦称内能)是体系内部能量的总和,用符号 U 表示。热力学能是体系的状态函数。

9. 标准生成焓和标准摩尔焓变

(1) 焓(H)和焓变(ΔH)

焓(H): 热力学中定义,系统状态函数 U 、 p 、 V 的一种组合 $U + pV$ 为另一状态函数——焓(H)。即

$$H \equiv U + pV$$

焓变(ΔH): 系统状态发生变化时,终了状态的焓(H_2)减去起始状态的焓(H_1),称为系统的焓变(ΔH)。即 $\Delta H = H_2 - H_1$

(2) 标准状态(简称标准态)

为了建立一套通用的热力学数据,人们规定了固体、液体或气体纯物质在温度 T 时的标准态如下:

纯固体的标准态是压力为 $p^\ominus$ 下及温度为 T 时的纯固体;

纯液体的标准态是压力为 $p^\ominus$ 下及温度为 T 时的纯液体;

气体(不论是理想气体或混合气体中)的标准态是压力为 $p^\ominus$ 及温度为 T 时且具有理想气体性质的纯态气体。

在 SI 中, $p^\ominus = 100\text{kPa}$, 叫做标准压力。

(3) 标准摩尔生成焓(简称标准生成焓)

在温度 T 及标准压力下,由稳定状态的单质生成 1mol 物质的反应焓,称为该物质的标准摩尔生成焓,以符号 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, T)$ 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据定义可知,稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus(T) = 0$ 。

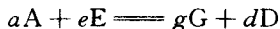
(4) 标准摩尔焓变

当反应体系中各物质的温度相同,且均处于标准态时,反应的摩尔焓变称为该反应在该温度下的标准摩尔焓变,以符号 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示。

(5) 标准摩尔焓变的计算

由化合物的标准摩尔生成焓数据计算

对于反应



根据盖斯定律有

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus &= [g\Delta_f H_m^\ominus(\text{G}) + d\Delta_f H_m^\ominus(\text{D})] - [a\Delta_f H_m^\ominus(\text{A}) + e\Delta_f H_m^\ominus(\text{E})] \\
 &= \sum \nu(\text{产物}) \Delta_f H_m^\ominus(\text{产物}) - \sum \nu(\text{反应物}) \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) \\
 &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, T)
 \end{aligned}$$

10. 标准摩尔熵和熵变

(1) 熵(S)和熵变(ΔS)

熵(S): 系统内部质点混乱度的宏观量度。

熵变(ΔS): 系统的状态发生变化时, 终态的熵(S_2)减去始态的熵(S_1), 称为系统的熵变(ΔS)。即

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

(2) 摩尔熵: 单位物质的量的物质 B, 在温度 T 时的熵值, 称为该物质 B 的规定摩尔熵, 简称摩尔熵。符号为 S_m 。单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(3) 标准摩尔熵 [$S_m^\ominus(\text{B}, \text{物态}, T)$]: 标准状态下, 温度 T 时, 物质 B 的规定摩尔熵称为 B 的标准摩尔熵。符号为 $S_m^\ominus(\text{B}, \text{物态}, T)$ 。单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(4) 反应的标准摩尔熵变 [$\Delta_r S_m^\ominus$]: 标准状态下, 温度 T 时的反应中, 由反应物生成产物的标准摩尔熵变。符号为 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 。单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

反应标准摩尔熵变的计算公式如下:

298.15K, 标准状态下:

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) = \sum \nu_B S_m^\ominus(\text{B}, \text{物态}, 298\text{K})$$

任意温度, 标准状态下, 无相变化, 要求不是很严格时:

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

对于化学反应 $a\text{A} + e\text{E} \rightleftharpoons g\text{G} + d\text{D}$ 有:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_m^\ominus(T) &= [gS_m^\ominus(\text{G}) + dS_m^\ominus(\text{D})] - [aS_m^\ominus(\text{A}) + eS_m^\ominus(\text{E})] \\
 &= \sum \nu(\text{产物}) S_m^\ominus(\text{产物}) - \sum \nu(\text{反应物}) S_m^\ominus(\text{反应物})
 \end{aligned}$$

11. 标准摩尔吉布斯函数变, 标准生成吉布斯函数变及其计算

(1) 标准摩尔吉布斯函数变

在标准状态和恒温条件下, 对于每单位反应进度变化 (即 $\Delta\xi = 1\text{mol}$) 的某反应的吉布斯函数变, 就称为该反应的标准摩尔吉布斯函数变, 用符号 $\Delta_r G_m^\ominus$ 表示, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其定义式为:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G^\ominus / \Delta\xi$$

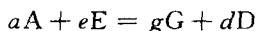
(2) 标准生成吉布斯函数变

在一定温度和标准状态下, 由稳定单质生成 1mol 某物质的吉布斯函数变, 称为该

物质的标准生成吉布斯函数变,用符号 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据定义知,稳定单质的 $\Delta_f G_m^\ominus(T) = 0$ 。

(3) 化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算

对于反应



有关系式

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= [g\Delta_f G_m^\ominus(G) + d\Delta_f G_m^\ominus(D)] \\ &= \sum \nu(\text{产物}) \Delta_f G_m^\ominus(\text{产物}) - \sum |\nu(\text{反应物})| \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物})\end{aligned}$$

12. 标准平衡常数及其计算

(1) 标准平衡常数的定义

$$K^\ominus(T) = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT}\right]$$

或写成

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

式中 $K^\ominus$ 称为标准平衡常数,是一个决定反应限度的无量纲的量,仅仅是温度的函数。该式对封闭体系中任一化学反应均适用。

(2) 温度对 $K^\ominus$ 的影响——范特荷夫等压方程

所有反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ 都是温度的函数, $K^\ominus$ 随温度变化的关系由范特荷夫等压方程来描述

$$\text{微分式} \quad \frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

对吸热反应,升温使 $K^\ominus$ 增大;对放热反应,升温使 $K^\ominus$ 减小。

若温度变化不大, $\Delta_r H_m^\ominus$ 可视作常数,将上式作不定积分和定积分,可分别得

$$\ln K^\ominus(T) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + B$$

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(二) 化学反应中的基本定律

1. 质量守恒定律

在化学反应中,质量既不能创造,也不能毁灭,只能由一种物质转变为另一种物质,根据此定律,可得出化学反应 $aA + eE = gG + dD$ 的计算方程式: $0 = \sum_B \nu_B B$ 其中 B 代表物质, ν_B 为物质 B 的化学计量数。

化学计量数表示:每进行 1mol 的该反应,有 ν_{mol} 的 B 物质发生变化。

对于反应物, ν_B 取负值; 对于产物, ν_B 取正值。

2. 热力学第一定律, 即能量守恒定律

具体可表述为: 若系统状态发生变化, 其热力学能变化量(ΔU)等于系统与环境进行的两种形式的能量交换热(Q)与功(W)之和:

$$\Delta U = Q + W$$

化学热力学中规定:

$Q > 0$ 系统从环境吸收热;

$Q < 0$ 系统向环境放出热。

$W > 0$ 环境对系统做功;

$W < 0$ 系统对环境做功。

3. 热力学第二定律

热力学第二定律的说法很多, 但各种不同的说法本质上是一致的、等效的, 以下是最常引用的两种经验说法。

(1) 克劳修斯(R. J. E. Clausius)说法: “热不能自动地从低温物体流入高温物体。”

(2) 开尔文(L. Kelvin)说法: “不可能从单一热源吸热使之完全转化为功, 而留下其它变化。”

4. 盖斯定律

不论化学反应是一步或分成几步完成, 化学反应的热效应是相同的, 或反应热仅决定于反应的始态和终态, 而与反应的途径无关。

5. 熵增原理及熵判据

(1) 熵增原理

熵增原理指出, 隔离体系中进行的一切自发过程都是朝着熵值增大(混乱程度大或热力学几率大)的方向进行的, 直至熵值达到最大, 既平衡状态为止。这就是热力学第二定律的本质。

(2) 熵判据

对于隔离体系的任何过程, 熵判据如下:

$$\Delta S_{\text{隔离}} \begin{cases} > 0, \text{不可逆, 自发} \\ = 0, \text{可逆, 平衡} \\ < 0, \text{不能实现} \end{cases}$$

对于封闭体系

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}}$$

其中环境熵变的计算公式为

$$\Delta S_{\text{环}} = -\frac{Q_{\text{体}}}{T_{\text{环}}}$$

式中 $Q_{\text{体}}$ 是体系从环境吸收的热量,而“ $-Q_{\text{体}}$ ”相当于环境吸收的热量,所以环境熵变在数值上等于体系进行的实际过程的热温商而符号相反。

6. 反应自发进行方向的判断依据

标准状态下,温度为 T ,系统不做非体积功时, $\Delta_r G_m^\ominus(T) < 0$, 反应自发进行。即生成物的标准摩尔生成 Gibbs 函数总和小于反应物的标准摩尔生成 Gibbs 函数的总和,系统具有对环境做功的能力,反应能够自发进行。

$\Delta_r G_m^\ominus(T) > 0$, 反应非自发进行,其逆反应能自发进行。即生成物的标准摩尔生成 Gibbs 函数总和大于反应物的标准摩尔生成 Gibbs 函数的总和,需环境对系统做功才能使反应进行。反应不能自发进行。

$\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0$, 反应达到平衡状态。即生成物的标准摩尔生成 Gibbs 函数的总和等于反应物的标准摩尔生成 Gibbs 函数的总和,反应处于平衡状态。这时 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的微小变化将使平衡发生移动。

同理,非标准状态下,温度为 T ,系统不做非体积功时:

$\Delta_r G_m(T) < 0$, 反应自发进行;

$\Delta_r G_m(T) > 0$, 反应非自发进行,其逆反应自发进行;

$\Delta_r G_m(T) = 0$, 反应达到平衡状态。

关于近似判断的依据:当温度为 T ,系统处于非标准状态,而反应物 A 和 B 的分压(或浓度)远大于生成物 G、D 的分压(或浓度)时,反应能否自发进行也可用 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 代替 $\Delta_r G_m(T)$ 做近似判断。其判据为:

$\Delta_r G_m^\ominus(T) < 0$, 反应自发进行;

$\Delta_r G_m^\ominus(T) > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应非自发进行;

$0 < \Delta_r G_m^\ominus(T) < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,应进一步计算 $\Delta_r G_m(T)$,再下结论。

7. 道尔顿分压定律

(1)道尔顿分压定律:气体混合物的总压等于各组分气体的分压之和;而各组分气体的分压力则等于它单独占有与混合气体相同的体积时所产生的压力。其数学表达式为: $p = p_A + p_B + p_C + \dots$ 式中, p 表示混合气体的总压力, p_A, p_B, p_C 分别表示气体组分 A, B, C 的分压力。

根据气体状态方程式有

$$p_A = \frac{n_A}{V}RT \quad p_B = \frac{n_B}{V}RT \quad p_C = \frac{n_C}{V}RT$$

(2)分压与总压的关系

在同温、同容积下,组分气体 A 的分压(p_A)与混合气体总压力(p)之比,等于其相应的物质的量之比,即

$$\frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n}$$

或

$$p_A = \frac{n_A}{n} \cdot p = x_A p$$

式中 n_A/n 称为气体组分 A 的物质的量分数(简称摩尔分数),常用 x_A 表示。

8. 影响化学平衡的因素

(1) 浓度(或分压)的影响

改变浓度(或分压),可以改变反应商 Q ,而不改变 $K^\ominus$,则 $Q \neq K^\ominus$,致使平衡移动。

由热力学等温方程和反应商关系式可知:温度不变时,增加反应物浓度(或分压)或者减少产物浓度(或分压), Q 将减少, $\Delta G < 0$,使平衡右移;若增加产物浓度(或分压)或者减少反应物浓度,使平衡右移;若增加产物浓度(或分压)或者减少反应物浓度(或分压), Q 将增大, $\Delta G > 0$,使平衡左移。

(2) 总压力的影响

改变总压力与改变浓度(或分压)本质上相同,只改变 Q ,不改变 $K^\ominus$,导致平衡移动。

将 $p_B = x_B p_{\text{总}}$ 式代入反应商表达式中可得

$$Q = \prod_B (x_B p_{\text{总}} / p^\ominus)^{\nu_B} = (\prod_B x_B^{\nu_B}) (p_{\text{总}} / p^\ominus)^{\sum_B \nu_B}$$

在温度不变条件下,对上式进行如下讨论:

对 $\sum_B \nu_B > 0$ 的反应,增加总压力,可使 Q 增大, $\Delta G > 0$,使平衡左移;减少总压力,可使 Q 减少, $\Delta G < 0$,使平衡右移。

对 $\sum_B \nu_B < 0$ 的反应,增加总压力,可使 Q 减少, $\Delta G < 0$,使平衡右移;减少总压力,可使 Q 增大, $\Delta G > 0$,使平衡左移。

对 $\sum_B \nu_B = 0$ 的反应,增加或减少总压力对平衡均无影响。

(3) 温度的影响

温度对平衡的影响与浓度(或分压)和总压力对平衡的影响有着本质的区别。温度改变,主要是通过改变 $K^\ominus$ 使得 $Q \neq K^\ominus$,从而导致平衡移动。

由范特荷夫方程知,对正向吸热反应,升温使 $K^\ominus$ 增大,平衡右移;对于正向放热反应,升温使 $K^\ominus$ 减少,平衡左移。

9. 影响化学反应速率的因素

(1) 浓度的影响:在一定温度下,增加反应物的浓度可以加快反应速率;

(2) 温度的影响:绝大多数化学反应的速率总是随温度的升高而加快;

(3) 催化剂的影响:对可逆反应而言,正催化剂既能加快正反应的速率又能加快逆

反应的速率。

三、课后习题详解

1. 热力学中的体系与环境的概念是什么?

答:在热力学中:体系是指被划出来作为研究对象的物质系统;环境是指除体系以外与体系密切相联系的其他部分。

2. 广义性质和强度性质的概念是什么?

答:广义性质:某些量值与体系中物质的数量成正比,这种性质称为广义性质,广义性质具有加和性。

强度性质:此类性质的量值取决于体系的自身特性,与体系中物质的收量无关,且不具有可加性。

3. 什么叫做状态函数?说明下列符号的意义。

$$\Delta U \quad \Delta H \quad \Delta S \quad \Delta G \quad S_m^\ominus \quad \Delta_f H_m^\ominus(298\text{K}) \quad \Delta_f S_m^\ominus(298\text{K}) \quad \Delta_f G_m^\ominus(298\text{K}) \\ \Delta_r H_m^\ominus(T) \quad \Delta_r S_m^\ominus(T) \quad \Delta_r G_m^\ominus(T)$$

答:状态函数:体系的性质和状态之间存在着——对应的关系,即存在一定的函数关系,体系的每一种理化性质均为体系的状态函数。

ΔU :表示状态函数热力学能 U 的改变量,只取决于体系的始、终状态;

ΔH :表示状态函数焓 H 的改变量;

ΔS :熵变; ΔG :吉布斯自由能变, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$S_m^\ominus$:标准状态下,1mol 某物质的规定熵,即标准摩尔规定熵。

$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K})$:温度 298K 下,由参考态单质生成 1mol 某物质的化学反应的标准摩尔焓变。

$\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$:化学反应的标准摩尔熵变(温度 298K 时)。

$\Delta_f G_m^\ominus(298\text{K})$:温度 298K 下,由参考态单取生成 1mol 某物质时的反应标准吉布斯自由能变。

$\Delta_r H_m^\ominus(T)$:在温度 T 时,所有产物的标准摩尔生成焓的总和与所有反应物的标准摩尔生成焓的总和之差。(或:温度 T 时,终态的标准摩尔生成焓与始态的标准摩尔生成焓之差。)

$\Delta_r S_m^\ominus(T)$:温度 T 时,化学反应的标准摩尔熵变。

$\Delta_r G_m^\ominus(T)$:化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变。

4. 什么叫做自发反应?

答:自发反应:在一定条件下不需任何外力作用就能进行的反应。

5. 什么叫做盖斯定律? 如何利用盖斯定律来计算反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 。

答: 盖斯定律: 一个化学反应无论是一步还是几步完成, 它们的热效益是相同的。
(或化学反应的热效应只与反应体系的始态和终态有关, 而与变化的途径无关)

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

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum S_m^\ominus(\text{产物}, T) - \sum S_m^\ominus(\text{反应物}, T)$$

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

6. 如何根据吉布斯自由能 $\Delta_r G_m(T)$ 来判断反应的自发方向?

答: $\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln J$

当 $\Delta_r G_m(T) < 0$ 时, 反应自发向正方向进行

$\Delta_r G_m(T) = 0$ 时, 平衡状态

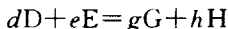
$\Delta_r G_m(T) > 0$ 时, 反应不自发, 但逆反应自发

7. $\Delta_r G_m^\ominus$ 和平衡常数的关系如何?

答: $\Delta_r G_m^\ominus$ 与平衡常数 $K^\ominus$ 的关系为: $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

8. 化学反应的速率应如何表示?

答: 对于一般的化学反应:



反应速率表示为:

$$v = -\frac{1}{d} \frac{dc(D)}{dt} = -\frac{1}{e} \frac{dc(E)}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dc(G)}{dt} = \frac{1}{h} \frac{dc(H)}{dt}$$

9. 什么叫基元反应? 什么叫反应级数?

答: 基元反应: 反应物只经过一步就直接转变为产物的简单反应。

反应级数: 在反应速率方程式中, 各反应物浓度指数之和

10. 什么叫质量作用定律, 其适用范围是什么?

答: 质量作用定律: 在一定温度下, 对某一基元反应, 其反应速率与各反应物浓度以其反应系数(取正值)为指数的幂的乘积成正比。

质量作用定律只适用于基元反应, 但对于分步进行的复杂反应, 它只适用于其中每一步变化, 但不适用于总反应。

11. 影响反应速率的因素有哪些?

答: 影响单相反应速率的因素有:

①浓度: 在一定温度下, 增加反应物的浓度可以加快反应速率。

②温度: 温度升高, 化学反应的速率增快。

③催化剂: 正催化剂提高反应速率, 负催化剂减慢反应速率。

影响的相反反应速率的因素有:①浓度,②温度,③催化作用,④不同相的接触界面的大小,⑤连续相内部的扩散作用。

12. 什么叫化学平衡,化学平衡的特征有哪些?

答:化学平衡:在恒温恒压且不做有用功时,体系到达热力学平衡状态。

其特征有:①它是一种动态平衡,任何反应达到平衡中,反应物与生成物的浓度和分压都不随时间变化,处于动态平衡状态。

②化学平衡是相对的,同时也是有条件的。

③在一定温度下指定的化学反应一旦建立平衡,以化学方程式中各物质的化学计量数为指数的各物种浓度或分压的幂的乘积必为一常数,即为平衡常数。

13. 什么是分压定律,什么是分体积定律?

答:分压定律:由两种或两种以上的气体构成的混合气体的总压等于各组分的分压之和。

分体积定律:混合气体中某组分气体B的分体积 V_B 是指该组分气体具有与混合气体相同温度 T 和压力 p 时所占有的体积:即 $V_B = \frac{n_B RT}{p}$ 。

14. 什么叫平衡移动,什么是勒夏特列原理?

答:平衡移动:因外界条件的改变而使化学反应从一种平衡状态向另一种平衡状态转变的过程称平衡移动。

勒夏特列原理:对任何一个化学平衡而言,当其平衡条件如浓度、温度、压力等由于外部原因而发生改变时,平衡将发生移动,平衡移动的方向总是向着减弱外因所造成的变化影响的方向移动。

15. 温度升高对大多数反应会产生什么影响,反应速率的碰撞理论是如何解释这种影响的?

答:对于已处于平衡状态的系统,升高反应温度,平衡向吸热方向移动;

对于已处于平衡或未达到平衡状态的反应,温度升高,反应速率加快。

因为随着温度的升高,任何反应体系中分子的动能随着增大,同一体系中会出更多的活化分子,活化分子的绝对数量增加,所以反应速率就加快。

16. 试用书末附录中的数据:

(1)计算反应 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$ 的值。

(2)计算在298K下2.00mol的 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 蒸发成同温、同压下的水蒸气时的焓变 $\Delta_r H^\ominus(298\text{K})$,吸收的热量 Q 、体系做的功 W 、体系的热力学能 ΔU 。(水的体积比水蒸气小得多,计算时可忽略不计。)

【解题思路】(1)主要掌握 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$ 的计算步骤;

(2) 根据热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$ 求 ΔU , 其中 Q 根据 $\Delta_r H_m^\ominus$ 求解, 体积功 W 由 $W = p \cdot \Delta V$ 求得。

【解题过程】(1) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta_f H_m^\ominus (298\text{K}) \quad -286.83 \quad -241.82$$

$$S_m^\ominus (298\text{K}) \quad 69.91 \quad 188.83$$

$$\text{所以 } \Delta_r H_m^\ominus (298\text{K}) = (-241.82) - (-286.83) = 44.01 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus (298\text{K}) = 188.83 - 69.91 = 118.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 当反应物 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的量为 2mol 时, 焓变

$$\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_r H_m^\ominus = 2 \times 44.01 = 88.02 \text{ kJ}$$

故吸收的热量

$$Q = \Delta_r H^\ominus = 88.02 \text{ kJ}$$

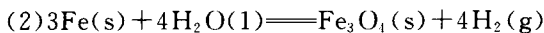
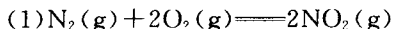
体系对外所做的功

$$W = p \cdot \Delta V = p \cdot V = nRT = 2 \times 8.314 \times 298 \approx 4.96 \text{ kJ}$$

所以

$$\Delta U = Q + W = 88.02 + (-4.96) \approx 83.06 \text{ kJ}$$

17. 根据书末附录中的数据, 计算下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus (298\text{K})$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus (298\text{K})$ 值:



【解题思路】 $\Delta_r H_m^\ominus (298\text{K})$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus (298\text{K})$ 的计算。

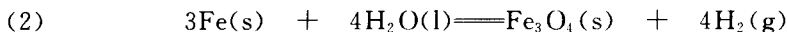
【解题过程】(1) $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

$$\Delta_f H_m^\ominus (298\text{K}) \quad 0 \quad 0 \quad 33.2$$

$$S_m^\ominus (298\text{K}) \quad 191.6 \quad 205.14 \quad 240.1$$

$$\text{所以 } \Delta_r H_m^\ominus (298\text{K}) = 2 \times 33.2 - 0 - 2 \times 0 = 66.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus (298\text{K}) = 2 \times 240.1 - 2 \times 205.14 - 191.6 = -121.68 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



$$\Delta_f H_m^\ominus (298\text{K}) \quad 0 \quad -285.83 \quad -118.4 \quad 0$$

$$S_m^\ominus \quad 27.3 \quad 69.91 \quad 146.4 \quad 130.68$$

$$\text{所以 } \Delta_r H_m^\ominus (298\text{K}) = 0 + (-118.4) - 4 \times (-285.83) = 24.92 \text{ kJ/mol}$$

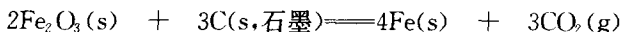
$$\Delta_r S_m^\ominus (298\text{K}) = 4 \times 130.68 + 146.4 - 4 \times 69.91 - 3 \times 27.3 = 307.58 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

18. 已知 298K 反应: $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}, \text{石墨}) = 4\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$ 是 $301.32\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ 是 $467.87\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 填写下表中的其它数据:

	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{C}(\text{s}, \text{石墨})$	$\text{Fe}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
1. $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-824.2	0	0	-393.51
2. $S_m^\ominus(298\text{K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	87.4	5.74	27.3	213.8
3. $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-742.2	0	0	-394.36

【解题思路】根据 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ 的计算公式计算得到。

【解题过程】



$$\Delta_r H_m^\ominus - 824.2 \quad 0(\text{查表得}) \quad 0(\text{查表得}) \quad \frac{\Delta_r H_m^\ominus - 2 \times 824.2}{3} = -393.51$$

$$S_m^\ominus \quad 87.4 \quad 5.74 \quad 27.3 \quad 213.8(\text{查表得})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus - 742.2 \quad 0(\text{查表得}) \quad 0(\text{查表得}) \quad \frac{\Delta_r G_m^\ominus - 2 \times 742.2}{3} = -394.36$$

19. 已知葡萄糖的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$ 是 $902.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算下述光合作用反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$, 并判断这个反应能否自发进行:



【解题思路】化学反应的自发性判据。

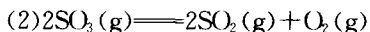
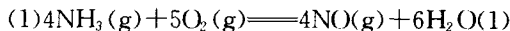


$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) \quad -394.36 \quad -237.18 \quad 902.9 \quad 0$$

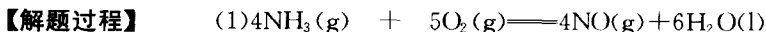
$$\text{所以 } \Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = 6 \times 0 + 902.9 - 6 \times (-237.18) - 6 \times (-394.36) = 4\,692.14\text{kJ/mol}$$

由此可知因为 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) > 0$, 所以此反应不能自发进行。

20. 试用书末附录中的数据, 计算下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$, 并判断这两个反应能否自发进行:



【解题思路】化学反应的自发性判据。



$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) \quad -14.6 \quad 0 \quad 86.57 \quad -237.18$$

$$\text{所以 } \Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = 4 \times 86.57 + 6 \times (-237.18) - 5 \times 0 - 4 \times (-16.4) = -1\,011.2$$