



高等学校理工类课程学习辅导丛书

# 无机化学与化学分析 学习指导

配套天津大学编《无机化学与化学分析》

天津大学无机化学教研室 编

主 编 秦 学

副主编 田 昀

高等教育出版社

高等学校理工类课程学习辅导丛书

# 无机化学与化学分析学习指导

Wuji Huaxue yu Huaxue Fenxi Xuexi Zhidao

天津大学无机化学教研室 编

主 编 秦 学

副主编 田 昀

高等教育出版社·北京

## 内容提要

本书为天津大学无机化学教研室编《无机化学与化学分析》配套的学习指导书。全书共分为三个部分,内容包括思考题、习题解析,学习效果自我检测和无机化学及化学分析拓宽视野。

本书可以与天津大学无机化学教研室编《无机化学与化学分析》配套使用,也可以作为无机化学与化学分析课程的教学辅导书单独使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

无机化学与化学分析学习指导 / 秦学主编; 天津大学无机化学教研室编. --北京: 高等教育出版社, 2016. 8

ISBN 978-7-04-045503-8

I. ①无… II. ①秦… ②天… III. ①无机化学-高等学校-教学参考资料 ②化学分析-高等学校-教学参考资料 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 103067 号

策划编辑 付春江      责任编辑 沈晚晴      封面设计 张楠      版式设计 马敬茹  
插图绘制 杜晓丹      责任校对 王雨      责任印制 尤静

出版发行 高等教育出版社  
社址 北京市西城区德外大街4号  
邮政编码 100120  
印刷 北京文林印务有限公司  
开本 787mm×1092mm 1/16  
印张 14  
字数 330千字  
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598  
网址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>  
<http://www.hepmall.com>  
<http://www.hepmall.cn>  
版次 2016年8月第1版  
印次 2016年8月第1次印刷  
定价 19.50元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 45503-00

# 前 言

本书是为配合天津大学无机化学教研室编《无机化学与化学分析》而编写的学习指导书。

本书根据无机化学与化学分析课程的内容要求,广泛收集、精心筛选近年来无机化学和化学分析有关的新信息和实际应用,同时凝聚数十年教学经验汇编而成。

本书由秦学主编,田昀任副主编,由杨宏孝策划、审定。各部分内容及编者如下:

第一部分 思考题、习题解析。第2、3、8、13、14章由颜秀茹编写,第1、4、5章由王兴尧编写,第10、11章由马亚鲁编写,第9、12章由李丹峰编写,第6、7、15章由王晓东编写,第16章由田昀编写,第17章由鲁凡丽编写。

第二部分 学习效果自我检测。由王兴尧编写,颜秀茹参与修改工作。

第三部分 无机化学及化学分析拓宽视野。由秦学、田昀、王兴尧、颜秀茹、王建辉、崔建中、马骁飞、马亚鲁、刘华姬、鲁凡丽、王晓东、余莉萍等编写。

限于编者水平有限,纰漏之处,敬请读者指正。

编 者

2016年3月

# 目 录

<b>第 1 部分 思考题、习题解析</b> .....	1
第 1 章 化学反应中的质量关系和能量关系 .....	3
第 2 章 化学反应的方向、速率和限度 .....	9
第 3 章 酸碱反应和沉淀反应 .....	18
第 4 章 氧化还原反应与应用电化学 .....	29
第 5 章 原子结构与元素周期性 .....	38
第 6 章 分子的结构与性质 .....	43
第 7 章 固体的结构与性质 .....	47
第 8 章 配合物的结构与性质 .....	51
第 9 章 氢及稀有气体 .....	61
第 10 章 碱金属和碱土金属元素 .....	64
第 11 章 卤素和氧族元素 .....	69
第 12 章 氮族、碳族和硼族元素 .....	76
第 13 章 过渡元素(一) .....	85
第 14 章 过渡元素(二) .....	98
第 15 章 化学分析概述 .....	109
第 16 章 滴定分析法 .....	113
第 17 章 重量分析法 .....	121
<b>第 2 部分 学习效果自我检测</b> .....	125
自我检测(甲) 试题及参考答案 .....	127
自我检测(乙) 试题及参考答案 .....	132
自我检测(丙) 试题及参考答案 .....	137
<b>第 3 部分 无机化学及化学分析拓宽视野</b> .....	143
3.1 化学与化工 .....	145
3.2 极端条件对化学反应的影响 .....	146
3.3 酶催化 .....	147
3.4 化学动力学在考古技术中的应用 .....	151
3.5 近代酸碱理论 .....	153
3.6 非水体系中的无机化学反应 .....	159
3.7 微观物质的深层次剖视 .....	165
3.8 分子概念的拓展与化学定义的演化 .....	167
3.9 配位化学发展前景 .....	167

3.10	元素的起源和演化 .....	169
3.11	我国盐湖资源的开发 .....	172
3.12	海洋资源的综合利用 .....	173
3.13	我国的矿产资源 .....	175
3.14	铜的冶炼、金的提取、银的回收 .....	176
3.15	能源与化学 .....	178
3.16	材料与化学 .....	179
3.17	化学与生命 .....	185
3.18	雾霾的形成与治理 .....	187
3.19	食品与化学 .....	188
3.20	化学激光 .....	189
3.21	化学振荡反应 .....	190
3.22	大气污染监测 .....	191
3.23	饮用水质量监测 .....	193
3.24	滴定分析法在环境分析监测中的应用 .....	194
3.25	化学分析方法在食品质量分析中的应用 .....	196
3.26	无机化学的发展与展望 .....	200
3.27	诺贝尔化学奖年鉴 .....	202
3.28	化学与军事 .....	210
3.29	无机颜料化学 .....	213
3.30	元素的化学形态分析 .....	214

# 思考题、习题解析

## 第 1 部分

- 第 1 章 化学反应中的质量关系和能量关系
- 第 2 章 化学反应的方向、速率和限度
- 第 3 章 酸碱反应和沉淀反应
- 第 4 章 氧化还原反应与应用电化学
- 第 5 章 原子结构与元素周期性
- 第 6 章 分子的结构与性质
- 第 7 章 固体的结构与性质
- 第 8 章 配合物的结构与性质
- 第 9 章 氢及稀有气体
- 第 10 章 碱金属和碱土金属元素
- 第 11 章 卤素和氧族元素
- 第 12 章 氮族、碳族和硼族元素
- 第 13 章 过渡元素(一)
- 第 14 章 过渡元素(二)
- 第 15 章 化学分析概述
- 第 16 章 滴定分析法
- 第 17 章 重量分析法



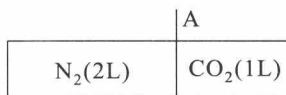


# 第 1 章

## 化学反应中的质量关系和能量关系

### 一、思考题解析

1. 一气柜如下图所示：



假设隔板(A)两侧 N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>的  $T$ 、 $p$  相同。试问：

(1) 隔板两边气体物质的量是否相等？浓度是否相等？

(2) 抽掉隔板(假设不影响气体体积和气柜密闭性)后,气柜内的  $T$  和  $p$  是否会改变? N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>物质的量和浓度是否会改变?

解:(1) 物质的量不相等而浓度相等。

(2)  $T$ 、 $p$  不变, N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>物质的量不变, 体积改变, 所以浓度会改变。

2. 标准状况与标准态有何不同?

解:标准状况指在 273.15 K 和 101 325 Pa 下的情况。1 mol 理想气体在标准状况下的体积为标准摩尔体积。

气体的标准态是在标准压力( $p^\ominus = 100$  kPa)下的纯气体的状态;液体或固体的标准态是在标准压力下的纯液体或纯固体的状态。

3. 化学反应方程式的系数与化学计量数有何异同?

解:对某一化学反应方程式来说,化学反应方程式的系数与化学计量数的绝对值相同,但化学反应方程式的系数为正值,而反应物的化学计量数为负值,生成物的化学计量数为正值。

4. 判断下列各说法是否正确:

(1) 热的物体比冷的物体含有更多的热量。

(2) 甲物体的温度比乙物体高,表明甲物体的热力学能比乙物体大。

(3) 热是一种传递中的能量。

解:(1) 错;(2) 错;(3) 对。

5. 判断下列各过程中,哪个的  $\Delta U$  最大:

(1) 体系放出了 60 kJ 热,并对环境做了 40 kJ 功。

(2) 体系吸收了 60 kJ 热,环境对体系做了 40 kJ 功。

(3) 体系吸收了 40 kJ 热,并对环境做了 60 kJ 功。

(4) 体系放出了 40 kJ 热,环境对体系做了 60 kJ 功。

解:根据  $\Delta U=Q+W$ ,计算:

(1)  $\Delta U=-60 \text{ kJ}+(-40 \text{ kJ})=-100 \text{ kJ}$ ; (2)  $\Delta U=+60 \text{ kJ}+40 \text{ kJ}=+100 \text{ kJ}$ ;

(3)  $\Delta U=+40 \text{ kJ}+(-60 \text{ kJ})=-20 \text{ kJ}$ ; (4)  $\Delta U=-40 \text{ kJ}+60 \text{ kJ}=+20 \text{ kJ}$

由计算结果可知,(2)过程的  $\Delta U$  最大。

6. 下列各说法是否正确?

(1) 体系的焓等于等压反应热。

(2) 体系的焓等于体系的热量。

(3) 体系的焓变等于等压反应热。

(4) 最稳定单质的焓值等于零。

(5) 最稳定的纯态单质的标准生成焓等于零。

(6) 由于反应焓变的单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,所以热化学方程式的系数不影响反应的焓变值。

解:(1) 错;(2) 错;(3) 对;(4) 错;(5) 对;(6) 错。

7. 下列纯态单质中,哪些单质的标准摩尔生成焓不等于零:

(1) 金刚石 (2) Fe(s) (3) O<sub>3</sub>(臭氧) (4) Hg(g) (5) Br<sub>2</sub>(l) (6) 石墨

解:(1)、(3)、(4)。

8. 在标准态下 CO<sub>2</sub>(g)的  $\Delta_r H_m^\ominus$  为下列哪个反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  值?

(1) C(金刚石)+O<sub>2</sub>(g)→CO<sub>2</sub>(g);

(2) CO(g)+ $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub>(g)→CO<sub>2</sub>(g)

(3) C(石墨)+O<sub>2</sub>(g)→CO<sub>2</sub>(g)

解:(3)。

## 二、习题解析

1. 一氧气瓶的容积是 32 L,其中氧气的压力为  $13.2 \times 10^3 \text{ kPa}$ 。规定瓶内氧气压力降至  $1.01 \times 10^3 \text{ kPa}$  时就要充氧气,以防混入别的气体。今有实验设备每天需用  $101.325 \text{ kPa}$  氧气 400 L,问一瓶氧气能用几天?

解:一瓶氧气可用氧气物质的量为  $n_1 = \frac{(p-p_1)V_1}{RT}$

每天需用氧气的物质的量为  $n_2 = \frac{p_2 V_2}{RT}$

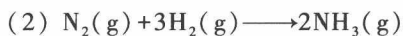
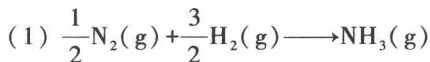
一瓶氧气可用的天数为

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{(p-p_1)V_1}{p_2 V_2} = \frac{(13.2 \times 10^3 - 1.01 \times 10^3) \text{ kPa} \times 32 \text{ L}}{101.325 \text{ kPa} \times 400 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}} = 9.6 \text{ d}$$

2. 一个容积为 21.2 L 的氧气缸安装有  $24.3 \times 10^5 \text{ Pa}$  下能自动打开的安全阀,冬季时曾灌入 624 g 氧气。夏季某天阀门突然自动打开了,试问该天气温达多少摄氏度?

$$\text{解: } T = \frac{pV}{nR} = \frac{MpV}{mR} = \frac{32.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 24.3 \times 10^5 \text{ Pa} \times 21.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{624 \text{ g} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 318 \text{ K} = 44.9^\circ\text{C}$$

3. 设有 10 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  和 20 mol  $\text{H}_2(\text{g})$  在合成氨装置中混合, 反应后有 5.0 mol  $\text{NH}_3(\text{g})$  生成, 试分别按下列反应方程式中各物质的化学计量数 ( $\nu_B$ ) 和物质的量的变化 ( $\Delta n_B$ ), 计算反应进度并作出结论。



$$\text{解: (1)} \quad \begin{array}{cccc} \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) & \longrightarrow & \text{NH}_3(\text{g}) & \\ \text{反应前 } n/\text{mol} & & 10 & 20 & 0 \\ \text{反应后 } n/\text{mol} & & 10 - 2.5 & 20 - 7.5 & 5.0 \end{array}$$

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{N}_2)} \Delta n(\text{N}_2) = \frac{1}{\left(-\frac{1}{2}\right)} \times (-2.5) \text{ mol} = 5.0 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{H}_2)} \Delta n(\text{H}_2) = \frac{1}{\left(-\frac{3}{2}\right)} \times (-7.5) \text{ mol} = 5.0 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{NH}_3)} \Delta n(\text{NH}_3) = \frac{1}{1} \times 5.0 \text{ mol} = 5.0 \text{ mol}$$

$$(2) \quad \xi = \frac{1}{\nu(\text{N}_2)} \Delta n(\text{N}_2) = \frac{1}{(-1)} \times (-2.5) \text{ mol} = 2.5 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{H}_2)} \Delta n(\text{H}_2) = \frac{1}{(-3)} \times (-7.5) \text{ mol} = 2.5 \text{ mol}$$

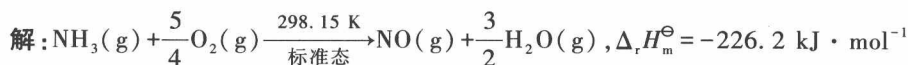
$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{NH}_3)} \Delta n(\text{NH}_3) = \frac{1}{2} \times 5.0 \text{ mol} = 2.5 \text{ mol}$$

结论: 反应进度 ( $\xi$ ) 的值与选用反应式中的哪个物质的量的变化来进行计算无关, 但与反应式的写法有关。

4. 某汽缸中有气体 1.20 L, 从环境吸收了 800 J 热量后, 在等压 (97.3 kPa) 下体积膨胀到 1.50 L, 试计算系统热力学能变化 ( $\Delta U$ )。

$$\text{解: } \Delta U = Q_p - p\Delta V = 800 \times 10^{-3} \text{ kJ} - [97.3(1.50 - 1.20) \times 10^{-3}] \text{ kJ} = 0.771 \text{ kJ}$$

5. 用热化学方程式表示下列内容: 在 25°C 及标准态下, 每氧化 1 mol  $\text{NH}_3(\text{g})$  生成  $\text{NO}(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  并将放热 226.2 kJ。



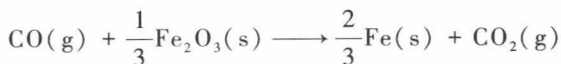
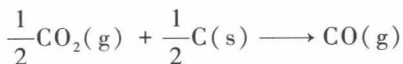
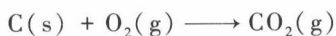
6. 在一敞口试管内加热氯酸钾晶体, 发生下列反应:  $2\text{KClO}_3(\text{s}) \longrightarrow 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$ , 并放出 89.5 kJ 热量 (298.15 K)。试求 298.15 K 下该反应的  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r U_m$ 。

$$\text{解: } \Delta_r H_m = Q_p = -89.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - \Delta nRT$$

$$= -89.5 \text{ kJ} - (3-0) \text{ mol} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \times 10^{-3} = -96.9 \text{ kJ}$$

7. 在高炉中炼铁,主要反应有:

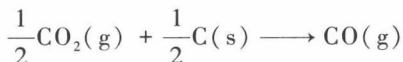


(1) 分别计算 298.15 K 时各反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和各反应  $\Delta_r H_m^\ominus$  值之和;

(2) 将上列三个反应式合并成一个总反应方程式,应用各物质的  $\Delta_r H_m^\ominus$  (298.15 K) 值计算总反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,并与(1)计算结果比较,作出结论。

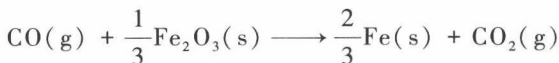
解:(1)  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = [\Delta_r H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) - \frac{1}{2}\Delta_r H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g})]$$

$$= [-110.525 - (1/2) \times (-393.509)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 86.229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



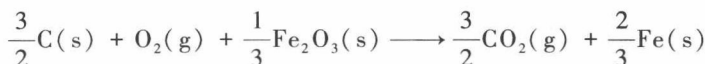
$$\Delta_r H_m^\ominus = [\Delta_r H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_r H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) - \frac{1}{3}\Delta_r H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})]$$

$$= [(-393.509) - (-110.525) - (1/3) \times (-824.2)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -8.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

各反应  $\Delta_r H_m^\ominus$  之和  $\Delta_r H_m^\ominus = [-393.509 + 86.229 + (-8.3)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -315.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 总反应方程式为

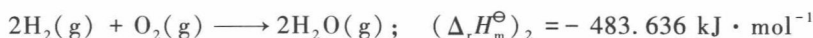
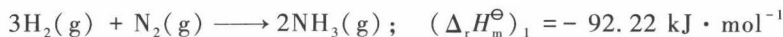


$$\Delta_r H_m^\ominus = \left[ \frac{3}{2}\Delta_r H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \frac{1}{3}\Delta_r H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) \right]$$

$$= [(3/2) \times (-393.509) - (1/3) \times (-824.2)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -315.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由上看出:(1)与(2)计算结果基本相等。所以可得出如下结论:反应的热效应只与反应的始态、终态有关,而与反应的途径无关。

8. 已知 298.15 K 时反应:



试计算下列反应的  $(\Delta_r H_m^\ominus)_3$ :



解:由于:反应(3) = 反应(2) × 3 - 反应(1) × 2

$$\begin{aligned} \text{所以 } (\Delta_r H_m^\ominus)_3 &= (\Delta_r H_m^\ominus)_2 \times 3 - (\Delta_r H_m^\ominus)_1 \times 2 \\ &= [3 \times (-483.636) - 2 \times (-92.22)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1\,266.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

9. 铝热法反应如下:  $8\text{Al}(\text{s}) + 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) \longrightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 9\text{Fe}(\text{s})$

(1) 利用  $\Delta_r H_m^\ominus$  数据计算等压反应热;

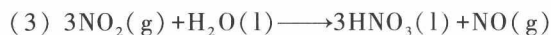
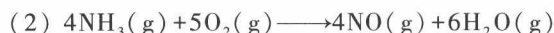
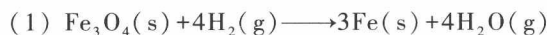
(2) 在此反应中若用去 267.0 g 铝,问能释放出多少热量?

$$\begin{aligned} \text{解: (1) } Q_p &= \Delta_r H_m^\ominus = 4\Delta_r H_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - 3\Delta_r H_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) \\ &= [4 \times (-1\,675.7) - 3 \times (-1\,118.4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -3\,347.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 因 8 mol Al(s) 放出的热量为 3 347.6 kJ, 所以 267.0 g Al(s) 放出的热量为

$$Q = \frac{-3\,347.6 \text{ kJ}}{8 \text{ mol}} \times \frac{267.0 \text{ g}}{26.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -4\,141 \text{ kJ}$$

10. 利用  $\Delta_r H_m^\ominus$  数据, 试计算下列反应的等压反应热:



$$\begin{aligned} \text{解: (1) } \Delta_r H_m^\ominus &= 4\Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_r H_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) \\ &= [4 \times (-241.8) - (-1\,118.4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 151.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

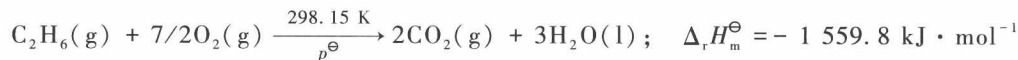
$$\begin{aligned} \text{(2) } \Delta_r H_m^\ominus &= 4\Delta_r H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) + 6\Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - 4\Delta_r H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) \\ &= [4 \times (90.25) + 6 \times (-241.818) - 4 \times (-46.11)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -905.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(3) } \Delta_r H_m^\ominus &= 2\Delta_r H_m^\ominus(\text{HNO}_3, \text{l}) + \Delta_r H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) - 3\Delta_r H_m^\ominus(\text{NO}_2, \text{g}) - \Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ &= [2 \times (-174.1) + 90.25 - 3 \times 33.2 - (-285.830)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -71.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

11. 已知  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus = -324.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  及  $\Delta_r H_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) = -30.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求: AgCl 的标准摩尔生成焓。

$$\begin{aligned} \text{解: } \Delta_r H_m^\ominus &= 2\Delta_r H_m^\ominus(\text{AgCl}, \text{s}) + \Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_r H_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) - 2\Delta_r H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}) \\ \Delta_r H_m^\ominus(\text{AgCl}, \text{s}) &= \frac{1}{2} [\Delta_r H_m^\ominus + \Delta_r H_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) + 2\Delta_r H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}) - \Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \\ &= \frac{1}{2} \times [-324.9 + (-31.0) + 2 \times (-92.307) - (-285.830)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -127.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

12. 某天然气中  $\text{CH}_4$  占 85.0%,  $\text{C}_2\text{H}_6$  占 10.0%, 其余为不可燃部分。若已知:



试计算完全燃烧 1.00 m<sup>3</sup> 这种天然气的等压反应热。

$$\begin{aligned} \text{解: } \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) &\xrightarrow[p^\ominus]{298.15 \text{ K}} \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \\ \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_r H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) \\ &= [-393.509 + 2 \times (-285.83) - (-74.81)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$=-890.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据  $pV=nRT$  即可计算在 298.15 K、100 kPa 下混合气体的摩尔体积为

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}}$$

$$= 2.48 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_p = \frac{0.85 \text{ m}^3 \times (-890.36) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.10 \text{ m}^3 \times (-1559.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.48 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$=-3.68 \times 10^4 \text{ kJ}$$

## 第2章 化学反应的方向、速率和限度

### 一、思考题解析

1. 状态函数  $p$ 、 $T$ 、 $V$ 、 $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $G$  中哪些具有加和性(指其值与体系中物质的量有关)?

解:  $V$ 、 $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $G$  具有加和性。

2. 下列说法是否正确?

- (1) 质量作用定律适用于任何化学反应。
- (2) 反应速率常数取决于反应温度,与反应物的浓度无关。
- (3) 反应活化能越大,反应速率也越大。
- (4) 要加热才能进行的反应一定是吸热反应。
- (5) 放热反应均是自发反应。
- (6)  $\Delta_r S_m$  为负值的反应均不能自发进行。
- (7) 冰在室温下自动融化成水,是熵增起了主要作用。

解:(1) 错。(2) 对。(3) 错。(4) 错。

(5) 不一定。因为  $\Delta_r S_m < 0$  的放热反应,在高温时  $\Delta_r G_m > 0$ ,为非自发反应。

(6) 不一定。因为  $\Delta_r H_m < 0$  的熵减反应,在常温下能自发进行。

(7) 对。

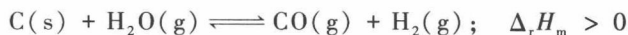
3. 区别下列概念:

(1)  $\Delta_r H_m^\ominus$  与  $\Delta_r H_m^\ominus$             (2)  $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $\Delta_r G_m$

(3)  $J$  与  $J_c$ 、 $J_p$                 (4)  $K^\ominus$  与  $K_c$ 、 $K_p$

解:略。

4. 对于可逆反应:



下列说法你认为对否?为什么?

- (1) 达平衡时各反应物和生成物的分压一定相等。
- (2) 改变生成物的分压,使  $J < K^\ominus$ ,平衡将向右移动。
- (3) 升高温度使  $v_{\text{正}}$  增大、 $v_{\text{逆}}$  减小,平衡向右移动。
- (4) 由于反应前后分子数目相等,所以增加压力对平衡无影响。
- (5) 加入催化剂使  $v_{\text{正}}$  增加,平衡向右移动。

解:由题意可知该反应是吸热、气体分子数增多的反应。

(1) 错。因为达平衡时反应物和生成物的分压不一定相等。

(2) 对。因为改变生成物分压,如采用降低生成物分压,使  $J < K^\ominus$ , 平衡将向右移动。

(3) 错。因为升高温度使  $v_{\text{正}}$  增大的同时  $v_{\text{逆}}$  也增大,而不致不会减小。

(4) 错。因为该反应前后气体分子数不等,所以增加压力会使平衡向左移动。

(5) 错。催化剂不影响平衡状态。

5. 可逆反应:  $A(g) + B(s) \rightleftharpoons 2C(g)$  的  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) < 0$

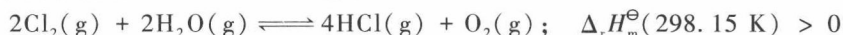
达平衡时,如果改变下述各项条件,试将其他各项发生的变化填入表中。

操作条件	$v_{\text{正}}$	$v_{\text{逆}}$	$k_{\text{正}}$	$k_{\text{逆}}$	平衡常数	平衡移动方向
增加 A(g) 分压						
压缩体积						
降低温度						
使用正催化剂						

解:

操作条件	$v_{\text{正}}$	$v_{\text{逆}}$	$k_{\text{正}}$	$k_{\text{逆}}$	平衡常数	平衡移动方向
增加 A(g) 分压	增大	增大	不变	不变	不变	正向移动
压缩体积	增大	增大	不变	不变	不变	逆向移动
降低温度	减小	减小	减小	减小	增大	正向移动
使用正催化剂	增大	增大	增大	增大	不变	不移动

6. 根据平衡移动原理,讨论下列反应:



将  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{O}_2$  四种气体混合后,反应达平衡时,若进行下列各项操作,对平衡数值各有何影响(操作项目中没有注明的是指温度不变、体积不变)?

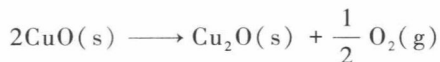
操作项目	平衡数值
(1) 加 $\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量
(2) 加 $\text{O}_2$	$\text{HCl}$ 的物质的量
(3) 加 $\text{O}_2$	$\text{O}_2$ 的物质的量
(4) 增大容器的体积	$\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量
(5) 减小容器的体积	$\text{Cl}_2$ 的物质的量
(6) 减小容器的体积	$\text{Cl}_2$ 的分压
(7) 升高温度	$K^\ominus$
(8) 升高温度	$\text{HCl}$ 的分压
(9) 加催化剂	$\text{HCl}$ 的物质的量

解:(1) 增加;(2) 减小;(3) 增加;(4) 降低;(5) 增加;(6) 增大;(7) 增大;(8) 增大;(9) 不变。



## 二、习题解析

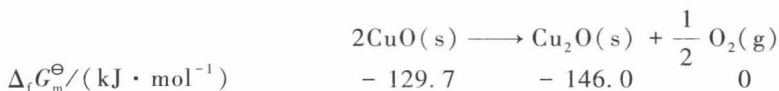
1. 通过计算说明下列反应:



(1) 在常温(298.15 K)、标准态下能否自发进行?

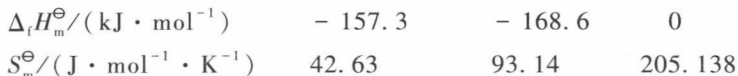
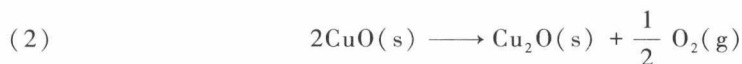
(2) 在 700 K、标准态下能否自发进行?

解:(1)



$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O}, \text{s}) + (-2) \Delta_f G_m^\ominus(\text{CuO}, \text{s}) \\ &= -146.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-2) \times (-129.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 113.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

该反应在常温下(298.15 K)、标准态下不能自发进行。



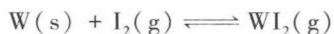
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O}, \text{s}) + (-2) \Delta_f H_m^\ominus(\text{CuO}, \text{s}) \\ &= -168.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-2) \times (-157.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 146.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= \left[ \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) + S_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O}, \text{s}) - [2 S_m^\ominus(\text{CuO}, \text{s})] \right] \\ &= \frac{1}{2} \times 205.138 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 93.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (-2) \times 42.63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 110.45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= 146.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 700 \text{ K} \times 110.45 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 68.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

该反应在 700 K、标准态下不能自发进行。

2. 碘钨灯可提高白炽灯的发光效率并延长使用寿命,原因是由于灯管内所含少量碘发生了如下可逆反应,即



当生成的 $\text{WI}_2(\text{g})$ 扩散到灯丝附近的高温区时,又会立即分解处出 W 而重新沉积至灯丝上。已知 298.15 K 时:

