

21
面向21世纪高校课程教材
21st

PUTONGHUAXUEXUEXIZHIDAO

普通化学 学习指导

刘俊渤 韩天熙 主编

高等教育出版社
吉林大学出版社

21 世纪高校课程教材

普通化学学习指导

主 编 刘俊渤 韩天熙

高 等 教 育 出 版 社
吉 林 大 学 出 版 社

责任编辑 孟亚黎
封面设计 孙 群
主 编 刘俊渤 韩天熙
副主编 张连姬 范海林 程志强
编 者 吕晓丽 梁大栋 权新军 金为群
李立英 夏 泉 毕洪梅
主 审 赵明宪

图书在版编目(CIP)数据

普通化学学习指导/刘俊渤、韩天熙主编. —长春:吉林大学出版社,
2005.3
ISBN 7-5601-3216-2

I. 普... II. ①刘... ②韩... III. 化学—高等学校—教材
IV. O6—3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 071764 号

普通化学学习指导
刘俊渤 韩天熙 主编

高等教育出版社
吉林大学出版社出版发行
(130021 长春市明德路 421 号)
长春市信达彩印厂印刷

开本 787×1092 1/16 10.625 印张 233 千字
2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月第 1 次印刷

ISBN7-5601-3281-2

定价:15.80 元

再版前言

普通化学是高等农林院校一年级学生重要基础课程之一。教学过程中, 由于学生对大学的学习方法及教学方式适应能力有限, 加之近年来随着教学内容改革的深入进行, 各校化学教学时数均有减少的趋势。因此, 编写一本《普通化学学习指导》书, 对于方便学生自学, 引导学生了解和掌握知识体系和知识点, 学会抓住重点、难点, 提高分析和解决问题的能力, 都具有十分重要的意义。

本书是根据近年来全国高等农业院校普通化学教学研讨会制定的面向 21 世纪高等农业院校大学本科毕业生必须具备的普通化学“基本要求”, 参照东北地区高等农林院校普通化学协作组制定的教学大纲, 结合各校多年的教学经验编写而成。本次再版, 在个别章节内容有所变动, 把电解质溶液一章分成酸碱平衡和沉淀溶解平衡两部分。并使书中各物理量的单位和符号严格按照国家标准 GB3102.8-93 的规定进行统一。全书共搜集习题 1000 多道, 一些较难的题目还给出解题步骤与方法。书中的化学名词以全国自然科学名词审定委员会 1991 年由科学出版社出版的《化学名词》一书为准。

参加本书编写的有: 刘俊渤、范海林、程志强、吕晓丽、梁大栋、韩天熙、张连姬、权新军、金为群、李立英、夏泉、毕洪梅。

最后由刘俊渤老师统纂定稿, 吉林农业大学的赵明宪老师负责主审。

由于编者水平有限, 缺点和错误敬请广大读者批评指正。

编 者

2005 年 3 月于长春

目 录

1 化学热力学初步	(1)
1.1 内容提要	(1)
1.2 例题	(2)
1.3 习题	(4)
1.4 习题答案	(11)
2 化学平衡	(12)
2.1 内容提要	(12)
2.2 例题	(13)
2.3 习题	(15)
2.4 习题答案	(21)
3 化学动力学初步	(24)
3.1 内容提要	(24)
3.2 例题	(25)
3.3 习题	(27)
3.4 习题答案	(34)
4 原子结构和元素周期律	(35)
4.1 内容提要	(35)
4.2 例题	(36)
4.3 习题	(39)
4.4 习题答案	(46)
5 化学键与分子结构	(47)
5.1 内容提要	(47)
5.2 例题	(47)
5.3 习题	(51)
5.4 习题答案	(55)
6 气体、溶液和胶体	(57)
6.1 内容提要	(57)
6.2 例题	(58)
6.3 习题	(61)
6.4 习题答案	(66)
7 酸碱平衡	(68)
7.1 内容提要	(68)
7.2 例题	(69)
7.3 习题	(71)

7.4 习题答案	(77)
8 沉淀溶解平衡	(79)
8.1 内容提要	(79)
8.2 例题	(79)
8.3 习题	(81)
8.4 习题答案	(86)
9 氧化还原反应及电化学基础	(88)
9.1 内容提要	(88)
9.2 例题	(90)
9.3 习题	(96)
9.4 习题答案	(103)
10 配位化合物	(105)
10.1 内容提要	(105)
10.2 例题	(106)
10.3 习题	(109)
10.4 习题答案	(115)
11 单质和无机化合物选述	(117)
11.1 内容提要	(117)
11.2 例题	(118)
11.3 习题	(119)
11.4 习题答案	(121)
12 综合题	(122)
东北地区高等农林院校 1998 级普通化学统考试题	(136)
东北地区高等农林院校 2001 级普通化学统考试题	(140)
统考试题答案(1998 级)	(144)
统考试题答案(2001 级)	(146)
附录	(148)
附录 I SI 单位制的词头	(148)
附录 II 一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	(148)
附录 III 不同温度下水的蒸气压	(149)
附录 IV 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$	(150)
附录 V-1 弱酸的离解平衡常数	(156)
附录 V-2 弱碱的离解平衡常数	(157)
附录 VI 常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}^\ominus$	(158)
附录 VII-1 酸性介质中的标准电极电势	(160)
附录 VII-2 碱性介质中的标准电极电势	(162)
附录 VIII 常见配离子的稳定常数 $K_f^\ominus$	(163)
附录 IX 希腊字母表	(163)
附录 X 相对原子质量表	(164)

1 化学热力学初步

【基本要求】

(1)了解状态函数、焓变、热力学能、熵变、自由能变、热、功在一般化学反应条件下的基本含义；

(2)掌握热力学第一定律，学会应用 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ 计算反应等压热效应 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ 的方法；

(3)了解自发过程的特点，掌握应用 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$ 计算反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$ ，应用吉布斯公式及化学反应等温式近似计算反应 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 及 $\Delta_r G_m(T)$ ，进而判断反应自发进行方向的方法；

(4)理解转变温度概念，掌握近似计算反应转变温度的方法。

1.1 内容提要

本章既是全书的重点，也是难点之一，学习时应给予重视。热力学是研究自然界一切能量之间相互转化的规律及其物质特性的一门科学。将热力学的基本理论应用到与化学过程有关的化学和物理现象的研究中，就形成了化学热力学。化学热力学的主要内容是热力学第一定律和第二定律。

热力学第一定律是基于各种形式的能量之间可以相互转化，从而引出一个重要的状态函数——热力学能 U 。热力学能是指系统内部所包含的一切形式能量的总和，其数学表达式为

$$\Delta U = Q + W$$

热力学规定：系统从环境吸热， Q 为正值，系统放热， Q 为负值；系统对环境做功， W 为负值，环境对系统做功， W 为正值。其中热力学能是状态函数， Q 和 W 是过程函数，亦称非状态函数。若系统在变化过程中只做体积功，而不做其他功时，则

$$W = p\Delta V$$

所以，在定容条件下，系统所吸收的热量全部用来增加系统的热力学能，即

$$Q_v = \Delta U$$

在定压条件下，根据热力学第一定律数学表达式则为

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

由此定义焓变 ΔH 为

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

即

$$Q_p = \Delta H$$

所以，在定压条件下，系统所吸收的热量全部用来增加系统的焓。

将热力学第一定律应用于化学反应之中，用以研究化学反应的热现象及其规律，即为热化学。盖斯定律是热化学中的一个重要的基本定律，其内容是：一个化学反应，无论是一步完成还是分几步完成，其热效应总是相等。在热化学中，主要研究热效应的问题，利用物质

的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K})$ 可计算化学反应的标准反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu \Delta_f H_m^\ominus$$

ν 为反应计量系数,产物取正值,反应物取负值。

热力学第二定律是用来判断自发过程的方向和限度,而且一切自发过程的方向最终都归结为热功转化问题,由此引出熵 S 和吉布斯自由能 G 两个状态函数。在孤立系统内,任何自发过程,其熵值总是增大的,这就是熵增加原理,其数学表达式为

$$\Delta_r S_m \begin{cases} > 0 & \text{自发过程} \\ = 0 & \text{平衡状态} \\ < 0 & \text{非自发过程} \end{cases}$$

在定温定压下,任何自发过程中系统的自由能总是减小的,此为自由能减小原理。对于只做体积功的系统,自由能的改变与系统变化的自发性的关系是

$$\Delta_r G \begin{cases} < 0 & \text{正向自发} \\ = 0 & \text{平衡状态} \\ > 0 & \text{逆向自发} \end{cases}$$

$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$ 时的值可通过标准生成自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算:

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = \sum \nu \Delta_f G_m^\ominus$$

ν 为反应计量系数。产物取正值,反应物取负值。在定温定压条件下,化学反应的 ΔG 是焓变和熵变的综合效应。

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

此式叫吉布斯-亥姆·霍兹等温式,也称吉布斯等温式或化学反应等温式。

1.2 例题

【例 1-1】甘油三油酸酯($\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$, 相对分子质量为 884.0)是一种典型的脂肪,当它被人体代谢时发生下列反应



$$\Delta_r H_m^\ominus = -3.35 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

试计算:(1)消耗 500g 这种脂肪,将有多少能量以热的形式释放出来?

(2)甘油三油酸酯的标准摩尔生成焓是多少?

解:(1)由于此反应是在人体内进行的代谢反应,可看成为定温定压过程,所以有 $\Delta_r H = Q_p$ 。

$$Q_p = 500/884 \times 3.35 \times 10^4 = 1.9 \times 10^4 (\text{kJ})$$

(2)查表得

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物})$$

$$= [57\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 52\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6) + 80\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2)]$$

将各数值代入上式得

$$3.35 \times 10^4 = 57 \times (-393.5) + 52 \times (-285.83) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6) - 80 \times 0$$

所以

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6) = -3.79 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

答:(1)有 $1.9 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的热量放出,(2)甘油三油酸的标准摩尔生成焓为 $-3.79 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【例 1-2】用弹式量热计测出火箭燃料联氨($\text{NH}_2\text{—NH}_2$)燃烧时放热 $662.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算该燃烧反应在常压下的热效应 Q_p 。

解: N_2H_4 燃烧反应



由题意知此为定容反应

因为

$$\Delta U = Q_v = -662.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta n = 1 - (1 + 1) = -1$$

又因为

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

所以 $\Delta_r H_m^\ominus = -662.0 + (-1) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} = -664.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

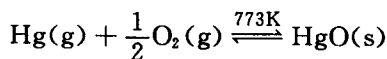
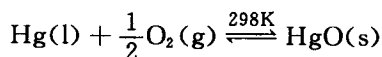
即

$$Q_p = \Delta_r H_m^\ominus = -664.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

答:联氨在标准压力和 298K 下燃烧时的定压反应热为 $-664.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

通过此题的计算说明了 Q_p ($\Delta_r H$) 和 Q_v (ΔU) 的关系。其结果表明, ΔU 和 $\Delta_r H$ 一般情况下都非常接近, $p\Delta V$ 对 $\Delta_r H$ 的贡献相当小。

【例 1-3】根据 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ 计算下列反应



(1)标准状况下反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$; (2)根据计算结果说明 298K 和 773K 下反应的自发性。

解:通过查表可知:

	298K	$\text{Hg}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HgO}(\text{s})$		
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	-90.8	
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	76.0	205.0	70.3	

$$\Delta_r H_m^\ominus = (-90.8) - \left(\frac{1}{2} \times 0 + 0 \right) = -90.8 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{反应物}) = 70.3 - \left(76.0 + \frac{1}{2} \times 205.0 \right) \\ &= -108.2 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \end{aligned}$$

根据 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$ 公式,

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = -90.8 - 298 \times (-108.2) \times 10^{-3} = -58.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

同理,查表得:

	$\text{Hg}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HgO}(\text{s})$		
$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	61.3	0	-90.8
$S_m^\ominus(298\text{K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	174.8	205.0	70.3

求出:

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = 152.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) = -207\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

因为 $\Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T \times \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$

所以 $\Delta_r G_m^\ominus(773\text{K}) = 152.1 - 773 \times (-207) \times 10^{-3} = 7.91(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

(2)由计算结果可知,298K时,正向自发;773K时, $\Delta_r G_m^\ominus(773\text{K}) = 7.91\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$,正向非自发。

答:(1)298K时, $\Delta_r G_m^\ominus = -58.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;773K时, $\Delta_r G_m^\ominus = 7.94\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, (2)298K时正向自发,773K时,正向非自发。

注意:计算此题,首先应注意各物质的状态。相同的物质、聚集状态不同时,热力学数据不同。其次,在应用 $\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$ 等温式中,一定要统一单位,式中的 $\Delta_r G^\ominus(T)$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而 $\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$ 为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

【例 1-4】已知 1mol 氯气在 298K、标准压力下分解为氯原子 $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = 243.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = 107.24\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,试求(1)298K 时反应能否自发进行?(2)升高温度还是降低温度才对 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的分解有利?(3)估计在什么温度下 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 才能分解?

解:(1)将已知条件代入 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 式中得, $\Delta_r G_m^\ominus = 243.4 - 298 \times 107.24 \times 10^{-3} = 211.4(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$,所以,此反应常温下不能进行。

(2)因为 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$,所以,只有在高温下才能使 $\Delta_r G^\ominus(T) < 0$ 。因此,升高温度对 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 分解有利。

(3)欲使反应正方向自发进行,必须满足 $\Delta_r G^\ominus(T) < 0$,即

$$\Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus < 0$$

所以

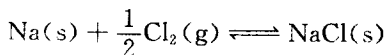
$$T > \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{-243.4 \times 10^3}{-107.24} = 2269.7(\text{K})$$

答:氯气分解为氯原子的反应,常温下不能自发进行;升温对 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 分解有利;估计在 2269.7K 以上的高温下氯气才能开始分解。

【例 1-5】对于 $\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$ 的反应,已知 $\Delta_r G_m^\ominus = 384\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,试计算:

(1)NaCl(s)的标准生成吉布斯自由能;(2)若供给电能 160kJ,理论上可产生多少克金属钠。

解:(1)由反应式可知,氯化钠的生成反应恰为其分解反应的逆反应,所以



$$\Delta_r G_m^\ominus = -384\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)产生金属钠的质量为

$$\frac{160}{384} \times 23.0 = 9.58(\text{g})$$

答:(1) $\Delta_r G_m^\ominus(\text{NaCl}, \text{s})$ 是 $-384\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, (2)产生 9.58g 钠。

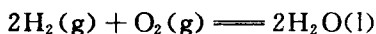
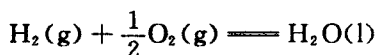
1.3 习 题

1.3.1 判断题

(1)在 298K 及标准状态下,指定单质的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$ 都为零。

()

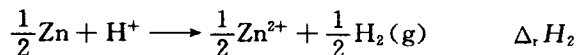
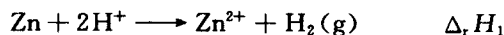
- (2) 状态函数都具有容量性质。 ()
- (3) 对于任何化学反应, $\Delta_r G$ 值越负, 其正反应方向的自发性越大。 ()
- (4) 对于 $\Delta_r H > 0, \Delta_r S < 0$ 的反应, 在任何温度下进行其正向反应都是非自发的。 ()
- (5) $\Delta_r H < 0$ 的反应都是自发反应。 ()
- (6) 在 373K 和标准压力下, 1mol $H_2O(g)$ 与 1mol $H_2O(l)$ 的焓值相等。 ()
- (7) 在 273K 和标准压力下, 1mol $H_2O(g)$ 与 1mol $H_2O(l)$ 的熵值相等。 ()
- (8) 孤立系统内发生的任何自发过程都是向熵增加的方向进行。 ()
- (9) 某系统经过一系列的变化, 每一步骤系统与环境之间均有能量交换, 但变化的最终态与初始态相同, 由此可以判定总过程热的吸收或放出为零。 ()
- (10) 下列反应所产生的焓变应该是相同的。 ()



- (11) 金刚石的标准摩尔燃烧焓为 $-395.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 石墨的标准摩尔燃烧焓为 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由此可以判定由石墨生成金刚石应该是吸热的。 ()
- (12) 如果某一反应在一定条件下, $\Delta_r G > 0$, 说明此反应绝对不能进行。 ()
- (13) 成键反应 $\Delta_r H$ 为负值, 断键反应 $\Delta_r H$ 为正值。 ()

1.3.2 选择题

- (1) 绝热保温瓶内盛满热水, 并将瓶口用绝热塞塞紧, 瓶内近似于 ()
- a. 单相孤立系统 b. 多相孤立系统 c. 单相封闭系统 d. 多相封闭系统
- (2) 在 298K 时石墨的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ ()
- a. 大于零 b. 小于零 c. 等于零 d. 无法确定
- (3) 化学反应 $C(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$ 的熵变 $\Delta_r S^\ominus$ ()
- a. 大于零 b. 小于零 c. 等于零 d. 无法确定
- (4) 化学反应 $C(\text{石墨}) \longrightarrow C(\text{金刚石})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = 1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = 2.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 金刚石与石墨相比, 无序性更高的是 ()
- a. 石墨 b. 金刚石 c. 两者都一样 d. 无法确定
- (5) 下列二个反应

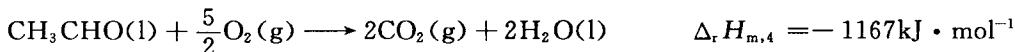


的 $\Delta_r H_1$ 与 $\Delta_r H_2$ 的关系是 ()

- a. $\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2$ b. $\Delta_r H_1 = \frac{1}{2}\Delta_r H_2$ c. $\Delta_r H_1 = 2\Delta_r H_2$ d. 无法确定
- (6) 热力学第一定律数学表达式适用于 ()
- a. 敞开系统 b. 封闭系统 c. 孤立系统 d. 任何系统
- (7) 某系统吸热 2.15kJ, 同时环境对系统做功 1.88kJ, 此系统的内能改变 ΔU 为 ()
- a. 0.27kJ b. -0.27kJ c. 4.03kJ d. -4.03kJ
- (8) 某系统发生变化后, 混乱度增大, 由此可判定此系统的熵值 ()

- a. 增大 b. 减小 c. 不变 d. 混乱度与熵值无关
- (9) 在恒温恒压下, 某系统只做膨胀功, 当此系统处于平衡状态时 ()
- a. $\Delta_r G > 0$ b. $\Delta_r G = 0$ c. $\Delta_r G < 0$ d. 无法确定
- (10) 下列过程 $\Delta S > 0$ 的是 ()
- a. 碘的升华 c. 水结成冰
- b. $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ d. 乙烯(C_2H_4)聚合成聚乙烯 $[\text{C}_2\text{H}_4]_n$
- (11) 下列过程 $\Delta_r H < 0$ 的是 ()
- a. 气体等温膨胀 b. 水变成水蒸气
- c. $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g})$ d. 盐从饱和溶液中析出
- (12) 在 298K, 标准压力下, 反应
- $$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r H = -572\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
- 则 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 ()
- a. $572\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ b. $-572\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- c. $286\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d. $-286\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (13) 已知 $\text{HF}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -565\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HF}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 ()
- a. $565\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ b. $-565\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- c. $1130\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d. $-1130\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (14) 用熵变 ΔS 判断反应的自发性, 只适用于 ()
- a. 理想气体 b. 封闭系统 c. 孤立系统 d. 敞开系统
- (15) 在定温定压下, 已知反应 $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$ 的反应热为 $\Delta_r H_1$; 反应 $2\text{A} \rightarrow \text{C}$ 的反应热为 $\Delta_r H_2$, 则反应 $\text{C} \rightarrow 4\text{B}$ 的反应热 $\Delta_r H_3$ 为 ()
- a. $\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2$ b. $2\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2$ c. $2\Delta_r H_1 - \Delta_r H_2$ d. $\Delta_r H_2 - 2\Delta_r H_1$
- (16) 在定温定压下, 已知反应 $\text{B} \rightarrow \text{A}$ 的反应热为 $\Delta_r H_1$, 反应 $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 的反应热为 $\Delta_r H_2$, 则反应 $\text{A} \rightarrow \text{C}$ 的反应热 $\Delta_r H_3$ 为 ()
- a. $\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2$ b. $\Delta_r H_1 - \Delta_r H_2$ c. $\Delta_r H_1 + 2\Delta_r H_2$ d. $\Delta_r H_2 - \Delta_r H_1$
- (17) 已知 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 分别为 -484.5 、 -393.5 、 -285.8 , 则 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ 的标准摩尔燃烧焓为 ()
- a. $874.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ b. $-874.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- c. $194.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d. $-194.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (18) 已知 298K 时, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 分别为 -1411 、 -285.8 、 -1560 , 则反应 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 ()
- a. $-136.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ b. $136.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- c. $-3257\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d. $3257\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (19) 已知温度 T 时各反应的 $\Delta_r H$ 如下:





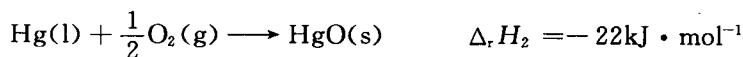
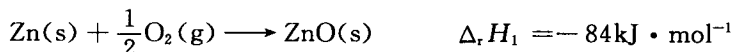
则反应 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO(l)}$ 的 $\Delta_r H$ 为 ()

- a. -526.3 kJ b. -132.8 kJ c. 526.3 kJ d. 132.8 kJ

(20) 1 mol 纯液体在其正常沸点汽化过程中, 下列说法正确的是 ()

- a. $\Delta_r S > 0, \Delta_r G = 0$ b. $\Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$
c. $\Delta_r S < 0, \Delta_r H > 0$ d. $\Delta_r G > 0, \Delta_r H < 0$

(21) 已知下列反应:



则反应 $\text{Zn(s)} + \text{HgO(s)} \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{Hg(l)}$ 的 $\Delta_r H$ 为 ()

- a. $-106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ b. $106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
c. $-62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d. $62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(22) 一种反应在任何温度下都能自发进行的条件是 ()

- a. $\Delta_r H > 0, \Delta S > 0$ b. $\Delta_r H < 0, \Delta S < 0$
c. $\Delta_r H > 0, \Delta S < 0$ d. $\Delta_r H < 0, \Delta S > 0$

(23) 盖斯定律所表明规律 ()

- a. 只适用于 $\Delta_r H$ b. 适用于 $\Delta_r H, Q$
c. 适用于 $\Delta_r H, \Delta_r S, \Delta G$ d. 适用于所有的状态函数

(24) 下列反应均为放热反应, 其中在任何温度下都能自发进行的是 ()

- a. $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O(g)}$
b. $2\text{CO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$
c. $2\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + 13\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 8\text{CO}_2(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O(g)}$
d. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$

(25) 在下列各反应中, 哪一个反应的反应热是反应物的燃烧焓 ()

- a. $\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO(g)}$
b. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)} + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O(l)}$
c. $2\text{C(石墨)} + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
d. $\text{Fe(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{FeO(s)}$

(26) 已知 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{AgCl}) = -109.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应 $2\text{AgCl(s)} \longrightarrow 2\text{Ag(s)} + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 应为 ()

- a. $109.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ b. $219.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
c. $-109.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d. $-219.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(27) 一种反应在高温下能自发进行, 而在低温下不能自发进行的条件是 ()

- a. $\Delta_r H < 0, \Delta_r S > 0$ b. $\Delta_r H < 0, \Delta_r S < 0$

c. $\Delta_r H > 0, \Delta_r S > 0$

d. $\Delta_r H > 0, \Delta_r S < 0$

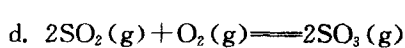
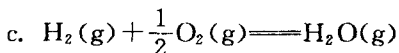
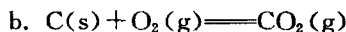
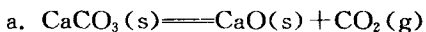
(28) 化学反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 其 $\Delta_r U$ 与 $\Delta_r H$ 的关系是 ()

a. $\Delta_r U > \Delta_r H$

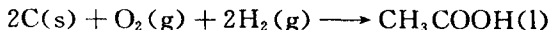
b. $\Delta_r U = \Delta_r H$

c. $\Delta_r U < \Delta_r H$

d. 不能确定

(29) 下列反应中的 $\Delta_r H = \Delta_r U$ 的是 ()

(30) 在 298K, 标准压力下, 反应

的等压热 Q_p 与等容热 Q_v 之差 $Q_p - Q_v$ 为 ()

a. $-4 \times 8.314 \times 298$

b. $3 \times 8.314 \times 298$

c. $-3 \times 8.314 \times 298$

d. $4 \times 8.314 \times 298$

(31) 反应 $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 在 298K 时是自发的, 其逆反应在高温下是自发的, 这说明逆反应的 ()

a. $\Delta_r H = 0, \Delta_r S > 0$

b. $\Delta_r H > 0, \Delta_r S < 0$

c. $\Delta_r H < 0, \Delta_r S < 0$

d. $\Delta_r H > 0, \Delta_r S > 0$

(32) 在 298K 时, 反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r H < 0, \Delta_r G < 0$, 该反应是 ()

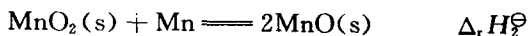
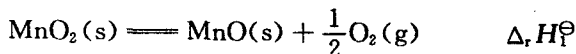
a. 低温自发, 高温不自发

b. 高温自发, 低温不自发

c. 任何温度都自发

d. 任何温度都不自发

(33) 已知在标准状态下, 下述反应的标准反应热分别为:

则 MnO_2 的标准生成热 $\Delta_f H_m^\ominus$ 应为 ()

a. $\Delta_r H_2^\ominus + 2\Delta_r H_1^\ominus$

b. $\Delta_r H_2^\ominus - 2\Delta_r H_1^\ominus$

c. $\Delta_r H_2^\ominus + \Delta_r H_1^\ominus$

d. $\Delta_r H_2^\ominus - \Delta_r H_1^\ominus$

(34) 对反应 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 来说, $\Delta_r H_m$ 与 $\Delta_r U_m$ 的关系是 ()

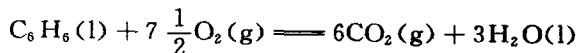
a. $\Delta_r H_m = \Delta_r U_m$

b. $\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + 2RT$

c. $\Delta_r H_m = \Delta_r U_m - RT$

d. $\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + RT$

(35) 在 298K 和标准压力下, 反应

的恒容热 Q_v 和恒压热 Q_p 为 ()

a. $Q_v > Q_p$

b. $Q_v < Q_p$

c. $Q_v = Q_p$

d. 无法确定

1.3.3 填空题

(1) 1mol 水在 373K 及标准压力下全部蒸发, 其热效应 $\Delta_r H_m = 40.66\text{kJ}$, 同时对大气做

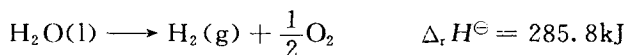
功 $W=3.09\text{kJ}$, 此过程的热力学能变 $\Delta_r U_m$ ()。

(2) 往冰块中加入食盐, 冰块熔解, 系统的熵 ()。

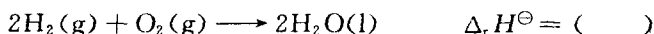
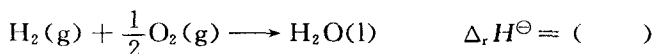
(3) 在 () 系统内, 任何自发过程中系统的熵总是增大的, 这就是 () 原理。

(4) 在 () 条件下, 对于只做膨胀功的系统, 任何自发过程中系统的自由能总是减少的, 这就是 () 原理。

(5) 在 298K 及标准压力下, 已知反应



则



(6) 在任何温度下, 定温定压的反应自发进行的条件是 ()。

(7) $\Delta_r H = Q$ 成立的条件是 (), $\Delta_r U = Q$ 成立的条件是 ()。

(8) 丁烷 C_4H_{10} 在燃烧过程中, 可放热 $50\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 则丁烷燃烧的热化学方程式为 ()。

(9) 反应 $2\text{Cl}(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$, 正反应方向是自发的, 则推动反应进行的主要热力学因素是 ()。反应 $\text{BCl}_3(\text{g}) + \text{BBr}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{BCl}_2\text{Br}(\text{g}) + \text{BClBr}_2(\text{g})$ 正反应方向是自发的, 则推动反应进行的主要热力学因素是 ()。

(10) 已知乙醇完全燃烧的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus = -1366.89\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则乙醇的燃烧焓 $\Delta_r H_c^\ominus$ 为 ()。

1.3.4 简答题

(1) 盖斯定律的基本内容是什么? 哪些热力学状态函数可以应用之。

(2) 熵增加原理的内容和数学表达式是什么?

(3) 简述自由能改变 ΔG 的物理意义。

(4) 在定压条件下, 若将煤直接作为燃料完全燃烧与将同质量的煤先转化成煤气 (CO), 再以 CO 为燃料相比, 哪种情况下燃料放热多?

1.3.5 计算题

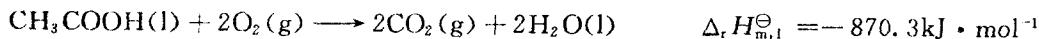
(1) 计算下列情况系统热力学能的变化。

a. 系统吸热 150J , 并且系统对环境做功 180J 。

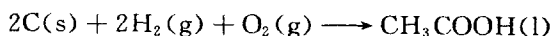
b. 系统放热 280J , 并且环境对系统做功 540J 。

(2) 水在 0°C 时的熔化热为 $6.02\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 100°C 时的汽化热为 $40.63\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 1mol 的固态水在熔化时和 1mol 液态水在汽化时的熵变 $\Delta_r S$ 。

(3) 已知在 298K 和标准压力下, 下列各反应的热效应为



求反应

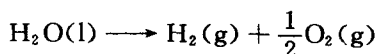


的热效应。

(4) 已知在 298K 及标准压力下, $\text{NO}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = 90.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -46.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求反应 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的反应热。

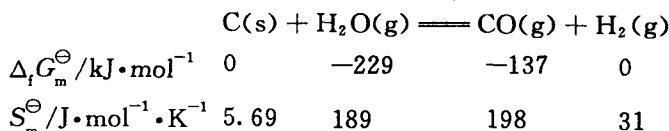
(5) 已知在 298K 标准状态下, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g}) = 20.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_8, \text{g}) = -103.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求反应 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g})$ 在定压下的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r U_m$ 。

(6) 在标准压力下, 反应



的 $\Delta_r H_m^\ominus = 285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = 0.163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 试通过计算说明上述反应在什么温度下能自发进行(假设 $\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r H_m$ 随温度的变化忽略不计)。

(7) 有下列化学反应

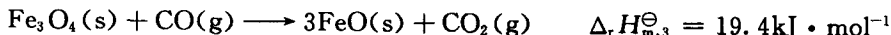
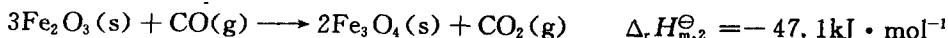


a. 通过计算说明在 298K 和标准压力下, 反应能否自发进行。

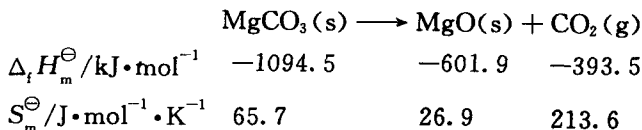
b. 计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

(8) 在 298K 和标准压力下, $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, H_2O 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = 52.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算 10g 乙烯完全燃烧所产生的热量。

(9) 根据下列的反应及其反应热数据, 求反应 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的反应热。

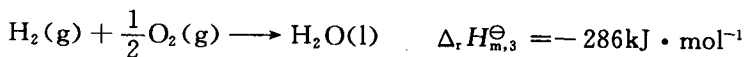
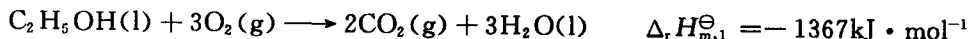


(10) 根据下列反应及其热力学数据, 求反应自发进行的最低温度。



(11) 1mol 水在 373℃ 和标准压力下加热, 至完全变为 373℃ 的水蒸汽, 计算此变化的 Q 、 W 、 $\Delta_r U_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ (1g 水的汽化热为 2.26kJ, 水的体积忽略不计)。

(12) 已知在 298K 时, 下述反应及其反应热为



求 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

(13) 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。测定苯的标准摩尔燃烧焓为 $-3267.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求苯的标准摩尔生成焓。

(14) 298K 时, $C_{12}H_{22}O_{11}(s)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -2222.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, CO_2 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算 1g 蔗糖在机体内氧化为 CO_2 及 H_2O 时, 可为机体提供多少热量(设热效应与温度无关)?

1.4 习题答案

1.3.1 判断题

(1)× (2)× (3)✓ (4)✓ (5)× (6)× (7)× (8)✓ (9)× (10)×
(11)✓ (12)× (13)✓

1.3.2 选择题

(1)a (2)c (3)a (4)a (5)c (6)b (7)c (8)a (9)b (10)a (11)d (12)d
(13)d (14)c (15)c (16)d (17)b (18)a (19)b (20)a (21)c (22)d (23)d
(24)c (25)b (26)b (27)c (28)a (29)b (30)c (31)d (32)a (33)b (34)c
(35)a

1.3.3 填空题

(1) 37.57 kJ (2) 增加 (3) 孤立系统, 熵增加 (4) 恒温恒压, 自由能减少 (5)
-285.8 kJ, -571.6 kJ (6) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ (7) 封闭系统等压过程, 封闭系统等容过程
(8) $\text{C}_4\text{H}_{10}(l) + 6\frac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow 4\text{CO}_2(g) + 5\text{H}_2\text{O}(l), \Delta_r H_m^\ominus = -2900 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (9) $\Delta H, \Delta S$
(10) -1366.89 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.3.4 简答题

(1) 一个化学反应不论一步完成还是分几步完成, 其反应热效应的值总是相同的。

或者说: 化学反应的热效应只与反应的始态和终态有关, 而与其变化的途径无关。

H, U, S, G 都可以应用盖斯定律计算其变化量。

(2) 孤立系统内, 任何自发过程其熵值总是增大的。这是热力学第二定律的一种表述方式。数学表达式为:

$$\Delta S_{\text{孤}} \begin{cases} > 0 & \text{自发过程} \\ = 0 & \text{平衡态} \\ < 0 & \text{不可能发生的过程} \end{cases}$$

(3) ΔG 的物理意义是系统做最大有用功的那部分能量, 它告诉我们, 系统变化时释放的热(ΔH)只有一部分可用来做有用功, 另有一部分以热的形式耗散到环境中去了。

(4) 查表可知 $\text{C}(s) \rightarrow \text{CO}_2(g)$ 反应的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 $\text{C}(s) \rightarrow \text{CO}(g) \rightarrow \text{CO}_2(g)$ 的变化过程, 根据盖斯定律可预测其热效应亦为 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故用 $\text{CO}(g)$ 作燃料, 其热效应低于煤炭, 即燃烧煤放热比燃烧煤气放热要多。

1.3.5 计算题

(1) a. -30 J, b. 260 J (2) $22.05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $108.93 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (3)
-487.7 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$ (4) -1166.8 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$ (5) -124.22 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$, -121.74 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$
(6) 1753.7 K (7) a. $\Delta_r G_m^\ominus = 92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 不能自发进行, b. $102.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(8) -503.9 kJ (9) -11.02 kJ (10) 566.9 K (11) 40.68 kJ, 3.101 kJ, 37.58 kJ, 40.68 kJ
(12) -279 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$ (13) 48.8 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$ (14) -16.5 kJ $\cdot \text{g}^{-1}$