

精品课程 名师讲堂

●本讲内容聚焦

●典型例题

●课后作业

无机化学

辅导讲案

主讲教材《无机化学》(高教·大连理工·第五版)

岳红 编

西北工业大学出版社

FUDAO JIANGAN

JINGPIN KECHE MINGSHI JIANGTANG

精品课程·名师讲堂丛书

无机化学 辅导讲案

——主讲教材《无机化学》(高教·大连理工·第五版)

岳 红 编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书是以教育部普通高等教育“十五”国家级规划教材、大连理工大学无机化学教研室编《无机化学》(第五版,高等教育出版社)为主讲教材而编写教学参考书。全书共17讲。每讲通过知识结构图的形式直观地给出本讲的基本概念、基本原理和重要知识点,并对本讲的重点问题、学习难点进行了详细的分析和阐述,以便学习者能够较好地理解和接受。每讲精选了一些典型例题进行了解题前的分析,题的详解,同时在题后评注中点明了解题要点。每讲留有适量的课后作业,供学习者选做。本书附录对主讲教材课后习题进行了精选和详解;设计了三套课程考试试题;对课后作业和课程考试试题给出了参考答案,以便于学习者自查。

本书可作为化学、化工、应用化学、环境化学、材料科学、生物、医药等专业学生学习无机化学时的辅助书,特别是对通过课程考试、考研学生有较大的帮助,也适于相关专业学生和教师阅读。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学辅导讲案/岳红编. —西安:西北工业大学出版社,2007.11
(精品课程·名师讲堂丛书)

ISBN 978-7-5612-2317-8

I. 无… II. 岳… III. 无机化学—高等学校—教学参考资料
IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 179338 号

出版发行: 西北工业大学出版社

通信地址: 西安市友谊西路 127 号 邮编: 710072

电 话: (029)88493844 88491757

网 址: www.nwpup.com

印 刷 者: 陕西宝石兰印务有限责任公司

开 本: 850 mm×1 168 mm 1/32

印 张: 11

字 数: 363 千字

版 次: 2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月第 1 次印刷

定 价: 15.00 元

前　　言

本书是学习无机化学课程的辅助书。全书通过 17 讲精辟地讲述并总结了无机化学课程中的基本概念、基本原理以及学习的重点和难点，是作者多年讲授无机化学课程教学经验的总结。读者在学习无机化学教材各章节内容，并对概念总结归纳后，阅读本书相应各讲的知识结构图解和重点、难点点击，定会感觉图解之清晰明确，语言之简练严密，知识构架之明了直观。本书本着从多方位启发读者思路的原则，设计了形式多样的典型例题，通过分析、详解、评注使学习者步步深入，循序渐进地学习并掌握本讲的重要知识点。本书所收集的课后习题均有一定的难度和深度，从不同侧面提高了对无机化学有关概念和原理的理解能力，有些题目用于强化和深化基本概念，而另一些题目则体现了技巧性和灵活性，有利于促进课程的学习。书后设计的三套课程考试试题，便于学习者自测。

《无机化学辅导讲案》的出版，一定会对“无机化学”课程的学习者提供很大帮助，希望阅读过本书的学习者顺利地通过课程考试，考研的学习者取得优异的成绩。

由于编者水平和经验有限，书中定会有不妥之处，恳请读者不吝赐教。

岳　红
2007 年 10 月

| | | |
|---------------------|--------|-----|
| 68 | 读平页数封面 | 附录 |
| 68 | 读系容内封面 | 1.1 |
| 68 | 读阅读典 | 1.3 |
| 68 | 业书目表 | 1.5 |
| 68 | 读平封底 | 附录 |
| 目 录 | | |
| 第1讲 化学热力学(一) | 读课中封面 | 1 |
| 68 1.1 本讲内容聚焦 | 读课概要 | 1 |
| 68 1.2 典型例题 | 业书习题 | 6 |
| 68 1.3 课后作业 | 读课习题 | 19 |
| 第2讲 化学热力学(二) | 读课中封面 | 11 |
| 68 2.1 本讲内容聚焦 | 读课概要 | 11 |
| 68 2.2 典型例题 | 业书习题 | 16 |
| 68 2.3 课后作业 | 读课习题 | 20 |
| 第3讲 化学平衡 | 读课中封面 | 21 |
| 68 3.1 本讲内容聚焦 | 读课概要 | 21 |
| 68 3.2 典型例题 | 业书习题 | 24 |
| 68 3.3 课后作业 | 读课习题 | 28 |
| 第4讲 化学动力学 | 读课中封面 | 29 |
| 68 4.1 本讲内容聚焦 | 读课概要 | 29 |
| 68 4.2 典型例题 | 业书习题 | 33 |
| 68 4.3 课后作业 | 读课习题 | 39 |
| 第5讲 酸碱平衡 | 读课中封面 | 41 |
| 68 5.1 本讲内容聚焦 | 读课概要 | 41 |
| 68 5.2 典型例题 | 业书习题 | 47 |
| 68 5.3 课后作业 | 读课习题 | 53 |
| 第6讲 沉淀溶解平衡 | 读课中封面 | 55 |
| 68 6.1 本讲内容聚焦 | 读课概要 | 55 |
| 68 6.2 典型例题 | 业书习题 | 59 |
| 68 6.3 课后作业 | 读课习题 | 64 |

| | |
|---------------------|-----|
| 第 7 讲 氧化还原平衡 | 65 |
| 7.1 本讲内容聚焦 | 65 |
| 7.2 典型例题 | 73 |
| 7.3 课后作业 | 80 |
| 第 8 讲 配位平衡 | 83 |
| 8.1 本讲内容聚焦 | 83 |
| 8.2 典型例题 | 87 |
| 8.3 课后作业 | 96 |
| 第 9 讲 原子结构 | 98 |
| 9.1 本讲内容聚焦 | 98 |
| 9.2 典型例题 | 104 |
| 9.3 课后作业 | 110 |
| 第 10 讲 分子结构 | 112 |
| 10.1 本讲内容聚焦 | 112 |
| 10.2 典型例题 | 116 |
| 10.3 课后作业 | 122 |
| 第 11 讲 固体结构 | 123 |
| 11.1 本讲内容聚焦 | 123 |
| 11.2 典型例题 | 132 |
| 11.3 课后作业 | 138 |
| 第 12 讲 配合物结构 | 140 |
| 12.1 本讲内容聚焦 | 140 |
| 12.2 典型例题 | 145 |
| 12.3 课后作业 | 151 |
| 第 13 讲 s 区元素 | 153 |
| 13.1 本讲内容聚焦 | 153 |
| 13.2 典型例题 | 159 |
| 13.3 课后作业 | 165 |

| | |
|------------------------|-----|
| 第 14 讲 p 区元素概述 | 166 |
| 14.1 本讲内容聚焦 | 166 |
| 14.2 典型例题 | 174 |
| 14.3 课后作业 | 177 |
| 第 15 讲 p 区元素各论 | 179 |
| 15.1 本讲内容聚焦 | 179 |
| 15.2 典型例题 | 188 |
| 15.3 课后作业 | 192 |
| 第 16 讲 d 区元素(一) | 193 |
| 16.1 本讲内容聚焦 | 193 |
| 16.2 典型例题 | 200 |
| 16.3 课后作业 | 203 |
| 第 17 讲 d 区元素(二) | 205 |
| 17.1 本讲内容聚焦 | 205 |
| 17.2 典型例题 | 208 |
| 17.3 课后作业 | 212 |
| 附录 | 213 |
| 一、主讲教材课后习题精选详解 | 213 |
| 第 2 章 热化学 | 213 |
| 第 3 章 化学动力学基础 | 217 |
| 第 4 章 化学平衡 熵和 Gibbs 函数 | 221 |
| 第 5 章 酸碱平衡 | 229 |
| 第 6 章 沉淀溶解平衡 | 238 |
| 第 7 章 氧化还原反应 电化学基础 | 246 |
| 第 8 章 原子结构 | 257 |
| 第 9 章 分子结构 | 261 |
| 第 10 章 固体结构 | 265 |
| 第 11 章 配合物结构 | 268 |
| 第 12 章 s 区元素 | 272 |

第1讲

化学热力学(一)

本讲涵盖了主讲教材第2章第1~5节的内容(4学时)。

1.1 本讲内容聚焦

一、内容要点精讲

热力学是研究能量相互转变过程所遵循法则的一门科学。它是无须知道物质的内部结构,只从能量观点出发便可得到一系列规律的科学。

把热力学的定律、原理、方法用于研究化学过程以及伴随这些化学过程而发生的物理变化,称为化学热力学。

本讲简要介绍了化学热力学的基本概念,即系统与环境、状态与状态函数、过程与途径等,阐述了热力学第一定律、焓、Hess定律、化学反应的热效应及计算等。

通过本讲学习,掌握焓和焓变化的概念及有关计算,学会根据热化学方程式,运用Hess定律计算反应热,了解热力学第一定律及相关的基本概念等。

(T, 恒温, P) ΔH°_f 焓变

(T, 恒压, P) ΔH°_f 焓变

恒温恒压下离合水

恒温恒压下离合水

(T, 恒温, P) ΔH°_f 焓变

$$(1) \Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_f - \Delta H^\circ_f$$

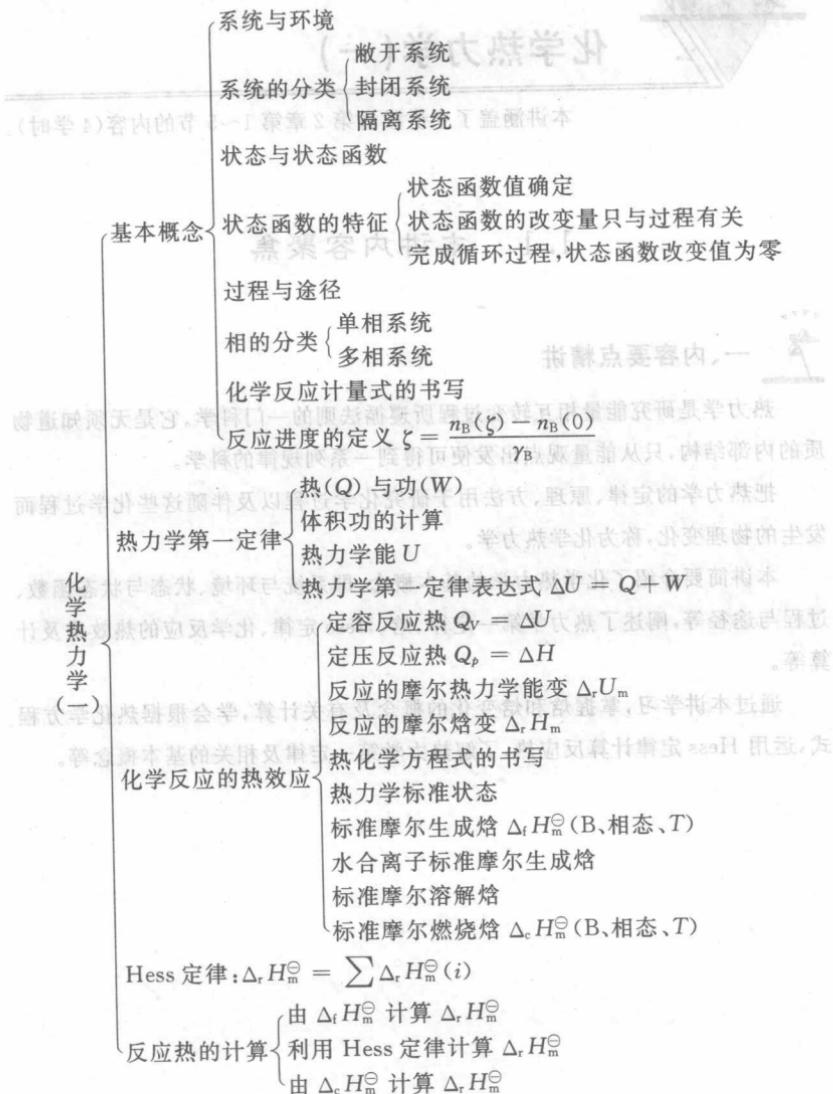
ΔH°_f 焓变

ΔH°_f 焓变

ΔH°_f 焓变



二、知识结构图解





三、重点、难点点击

1. 基本概念

(1) 系统与环境。

系统:是指研究的对象。

环境:系统之外,与之相关,且影响所能及的部分。

系统分类:

1) 敞开系统——既有能量的交换,又有物质的交换。

2) 封闭系统——只有能量的交换,没有物质的交换。

3) 隔离系统——既无能量的交换,也无物质的交换。

(2) 状态与状态函数。

状态:系统性质的综合表现。

(3) 状态函数:确定系统状态性质的物理量。

状态函数的特征:

1) 状态一定,状态函数有唯一确定值。

2) 状态函数的改变值只与过程的始态、终态有关,而与途径无关。

3) 系统完成一个循环过程,状态函数的变化值为零。

(3) 过程与途径。

过程:系统从始态到终态的过渡。

途径:系统完成过程的实际路径。

(4) 相及其分类。

相:是指系统中物理和化学性质完全相同的部分,相间有界面。

相的分类:

1) 单相系统——只有一个相的系统。

2) 多相系统——两个或两个相以上的系统。

2. 热力学第一定律

(1) 热力学能(内能)。热力学系统内部能量的总和称为热力学能,用符号 U 表示。

热力学能是状态函数,即由系统的状态确定。热力学能有确定值;热力学能的改变量只与系统的始、终态有关,而与途径无关。热力学能具有广度性质,与系统物质的量成正比。

(2) 热和功。

1) 热是系统与环境之间由于温度差的存在而引起能量的传递形式,用符号 Q 表示。规定:系统从环境吸热为正值,系统向环境放热为负值。

2) 功是除了热之外的另一种能量的传递形式,用符号 W 表示。规定:系统对环境做功为负值,环境对系统做功为正值。

热力学中涉及的功分为两大类,即体积功和非体积功。由系统体积变化而与环境交换的功称为体积功,表示为

$$W_v = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{外}} \Delta V \quad (1.1)$$

体积功以外的所有其他形式的功统称为非体积功,如电功、表面功等。

3) 热和功都不是状态函数,它们的改变量与途径有关。

(3) 热力学第一定律。当封闭系统发生状态变化时,其热力学能的改变量等于变化过程中环境传递给系统的热和功的总和,热力学第一定律的数学表达式为

$$\Delta U = Q + W \quad (1.2)$$

热力学第一定律的实质是能量守恒与转化定律,它是一个经验定律。由式(1.2)可以得到下列各过程中热力学第一定律的特殊形式:

绝热系统:因为 $Q=0$, 所以 $\Delta U=W$ 。

隔离系统:因为 $Q=0, W=0$, 所以 $\Delta U=0$ 。即隔离系统的热力学能是守恒的。

循环过程:系统由始态经一系列变化又回复到始态, $\Delta U=0$, 所以 $Q=-W$ 。

3. 化学反应中的热效应

(1) 定容反应热。对于封闭体系,只做体积功,定容过程中,根据式(1.2)有

$$\Delta U = Q_v - p\Delta V \quad (1.3)$$

(2) 定压反应热。对于封闭体系,只做体积功,定压过程中,根据式(1.2)有

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V \quad (1.4)$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (1.5)$$

因为

$$H = U + pV \quad (1.6)$$

所以

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p \quad (1.7)$$

H 称为焓,是状态函数,具有广度性质; ΔH 称为焓变。式(1.3)和式(1.4)的重要意义在于,非状态函数的热,在特定条件下,热的数值像状态函数一样,只与体系的始、终态有关,而与途径无关。

4. 热力学标准状态及相关物理量

(1) 反应的摩尔热力学能变 $\Delta_r U_m$ 和反应的摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 。在一定条件

下,化学反应 $\sum_B \gamma_B B \rightarrow \text{产物}$;则有

| | 状态 I | 状态 II | 变化量 |
|-------|---------|---------|-------------|
| ξ | ξ_1 | ξ_2 | $\Delta\xi$ |
| U | U_1 | U_2 | ΔU |
| H | H_1 | H_2 | ΔH |

则其摩尔反应的热力学能的变化和焓变化为

$$\Delta U_m = \frac{\Delta U}{\Delta \xi} = \frac{y_B \Delta U}{\Delta n_B} \quad (1.5)$$

$$\Delta_f H_m = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \frac{y_B \Delta H}{\Delta n_B} \quad (1.6)$$

式(1.5),(1.6)分别表明了进行 1 mol 反应时,热力学能的变化量和焓的变化量。单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其中“mol”是反应进度 ξ 的单位。

(2)热力学标准状态。热力学标准状态是指压力为标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$,指定温度 T 时的状态。

1)气体的标准状态。纯气体 B 或气体混合物中组分 B 的标准状态都是指定温度 T,标准压力 p^\ominus ,具有理想气体特性的气体纯物质 B 的状态。

2)液体(或固体)的标准状态。纯液体(或固体)或液体(或固体)混合物中组分 B 的标准状态都是标准压力 p^\ominus ,指定温度 T,液体(或固体)纯物质 B 的状态。

3)液体溶液中溶剂和溶质的标准状态。溶剂 A 的标准状态与②中液体混合物中 B 的标准状态相同;溶质 B 的标准状态是压力 $p = p^\ominus$,质量摩尔浓度 $b_B = b^\ominus$,具有无限稀释溶液特性时溶质 B 的状态。标准质量摩尔浓度 $b^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

注意:热力学标准状态的温度 T 是任意的,没有具体规定。不过,人们常使用的热力学数据是在 $T = 298.15 \text{ K}$ 时的数值。

(3)标准摩尔生成焓。在热力学标准状态、指定温度下,由参考状态的单质生成物质 B($\gamma_B = +1$)的反应标准摩尔焓变,用 $\Delta_f H_m^\ominus$ (B,相态, T)表示,单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。规定:参考状态单质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ (B,相态, T) = 0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4)反应的标准摩尔焓变。对于反应 $aA + dD \rightarrow eE + gG$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \gamma_B \cdot \Delta_f H_m^\ominus(B, \text{相态}, T) =$$

$$[e \Delta_f H_m^\ominus(E) + g \Delta_f H_m^\ominus(G)] - [a \Delta_f H_m^\ominus(A) + d \Delta_f H_m^\ominus(D)] \quad (1.7)$$

(5) 标准摩尔燃烧焓。在热力学标准状态、指定温度下, 物质 B($\gamma_B = -1$) 完全氧化(燃烧)成相同温度下的指定产物时的标准摩尔焓变。以符号 $\Delta_c H_m^\ominus$ (B, 相态, T) 表示, 单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(6) 由 $\Delta_c H_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。对于反应 $aA + dD = eE + gG$

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \gamma_B \cdot \Delta_c H_m^\ominus (\text{B, 相态, T}) = \text{H}$$

$$[a\Delta_c H_m^\ominus (\text{A}) + d\Delta_c H_m^\ominus (\text{D})] - [e\Delta_c H_m^\ominus (\text{E}) + g\Delta_c H_m^\ominus (\text{G})] \quad (1.8)$$

(7) 水合离子的标准摩尔生成焓。在热力学标准状态、指定温度下, 由参考状态的单质生成溶于足够大量水(即无限稀释溶液)的离子产生的热效应称为该水合离子的标准摩尔生成焓。规定: 水合氢离子的 $\Delta_f H_m^\ominus (H^+, \text{aq}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(8) 标准摩尔溶解焓。在热力学标准状态、指定温度下, 物质 B($\gamma_B = +1$) 的任意物质溶于足够大量水(即无限稀释溶液)时的热效应称为该物质的标准摩尔溶解焓。

5. Hess 定律

不管反应是一步完成还是分步完成, 反应的热效应总是相同的。其实质是化学反应的焓变只与始、终态有关, 而与途径无关, 这一规律称为 Hess 定理。表示为

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Sigma \Delta_r H_m^\ominus (i) \quad (1.9)$$

1.2 典型例题

例 1.1 在 298 K 时, 水的蒸发热为 $43.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算此过程的 Q_p , W 和 ΔU 。

【分析】 水的蒸发热是指 1 mol 的水蒸发为 1 mol 的水蒸气时吸收的热量。在这一过程中, 水由液态变成气态, 体积增大了, 所以体积功不应该以零计算。

解



根据题意知

$$\Delta_f H_m^\ominus = 43.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为

$$Q_p = \Delta_r H_m^\ominus$$

所以

$$Q_p = 43.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又因

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V = -\Delta n_g RT =$$

$$-(1-0) \times 8.31 \times 10^{-3} \times 298 = -2.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据热力学第一定律有

$$\Delta U = Q + W = 43.93 - 2.48 = 41.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以,该过程的 Q_p 为 $43.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 系统对外做功 $2.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔU 为 $41.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【评注】 水由液态蒸发为气态,体积膨胀,要做体积功。常常出现的错误是把体积功当做零处理,必然导致 ΔU 出现错误结果。

例 1.2 在 298 K 时燃烧 0.2 mol H₂ 和 0.1 mol O₂,生成液态水,使弹式量热器温度升高了 0.88 K。当 0.01 mol 的甲苯在这个量热器中燃烧时,温度升高了 0.62 K。燃烧反应为



试计算这个反应的 ΔU 。

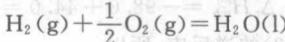
【分析】 根据题意,氢和氧燃烧生成水,查表可得 H₂O 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。需要注意的是,从表中查得的是 H₂O 的标准摩尔生成焓为恒压反应热,而 0.2 mol H₂ 和 0.1 mol O₂ 在弹式量热器中燃烧所放出的热量则是恒容反应热。根据热力学第一定律可得

$$Q_v = \Delta U$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = Q_v + \Delta n_g RT$$

一切不可混淆两概念。

解 反应



查表知

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即

$$Q_p = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为

$$Q_p = Q_v + \Delta n_g RT$$

所以

$$Q_v = Q_p - \Delta n_g RT =$$

$$-285.8 - [(0 - 1.5) \times 8.31 \times 10^{-3} \times 298] = -282.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由题意知,0.2 mol H₂ 和 0.1 mol O₂ 燃烧会生成 0.2 mol 的液态水,释放的热量等于量热器所吸收的热量,所以量热器的热容为

$$C = \frac{282.1 \times 0.2}{0.88} = 64.11 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

那么,0.01 mol 甲苯燃烧放出的热量等于量热器吸收的热量,即

$$Q_v = \frac{-64.11 \times 0.62}{0.01} = -3974.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

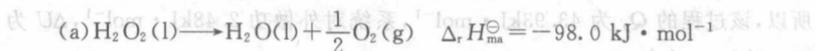
因为

$$\Delta U = Q_v$$

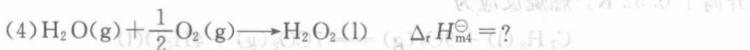
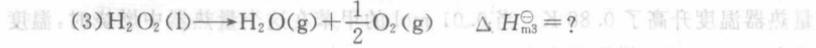
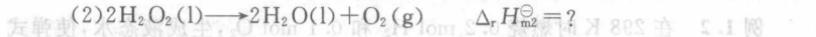
所以

$$\Delta U = -3974.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 1.3 已知如下反应:



试求:(1)100 g H₂O₂(l)分解时放热多少?



解 (1) $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus} = -98.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 即 1 mol H₂O₂(l) 分解放热 98.0 kJ, 那么 100 g H₂O₂(l) 分解放热为

$$Q = \frac{100}{34.0} \times (-98.0) = -288.2 \text{ kJ}$$

(2) 因为 $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}$ 具有广度性质, 与物质的量有关, 而所求反应是已知(a)反应的 2 倍, 所以有

$$\Delta_r H_{\text{m}2}^{\ominus} = 2\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus} = 2 \times (-98.0) = -196.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 反应(a)+反应(b)=反应(3), 根据 Hess 定律有

$$\Delta_r H_{\text{m}3}^{\ominus} = \Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus} + \Delta_r H_{\text{mb}}^{\ominus} = -98.0 + 44.0 = -54.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) 所求反应是反应(3)的逆反应, 所以

$$\Delta_r H_{\text{m}4}^{\ominus} = -\Delta_r H_{\text{m}3}^{\ominus} = 54.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【评注】 H 是状态函数, 与反应的始、终态有关, 若始、终态颠倒时, $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}$ 数值相等, 符号相反; $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}$ 具有广度性质, 有加合性, 与物质的量有关, 物质的量增加几倍, $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}$ 也增加同样的倍数。

例 1.4 火箭燃料 N₂H₄(l) 用 N₂O₄(g) 作氧化剂, 燃烧后产生 N₂(g) 和 H₂O(l), 试用标准摩尔生成焓计算 N₂H₄(l) 的标准摩尔燃烧焓。

解 根据题意有



查表得

$$\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus} = 3\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{N}_2, \text{g}) + 4\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{N}_2\text{H}_4, \text{l}) - \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) =$$

$$4 \times (-285.8) - 2 \times 50.63 - 11.1 = -1255.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据标准摩尔燃烧焓的定义, 有

$$\Delta_c H_m^\ominus (N_2H_4, l) = \frac{1}{2} \Delta_r H_m^\ominus = -627.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【评注】本题目主要考查对标准摩尔生成焓、标准摩尔反应焓、标准摩尔燃烧焓概念的理解和掌握,特别注意标准摩尔燃烧焓是由1mol纯物质燃烧生成指定产物时的反应热,否则容易出现把 $\Delta_r H_m^\ominus$ 等同于 $\Delta_c H_m^\ominus$,从而得出错误结果。

| | | |
|--|--|---|
| $n \text{ mol}$ 例 1.5 已知 $p_1 = 100,000 \text{ Pa}$ $V_1 = 10.00 \text{ dm}^3$ | $\xrightarrow{\text{恒压}}$ $p_{\text{外}} = 100,000 \text{ Pa}$ | $n \text{ mol}$ $p_2 = 100,000 \text{ Pa}$ $V_2 = 16.08 \text{ dm}^3$ |
|--|--|---|

过程的 $\Delta U = 92 \text{ J}$, $Q_p = 700 \text{ J}$,计算此过程的 ΔH 。

【分析】根据题意,在系统进行只做体积功的恒压过程时,恒压反应热 Q_p 就等于 ΔH ,可以直接得到 ΔH 。又可以根据 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V$ 计算得到 ΔH 。

【解】方法一 在封闭体系,只做体积功,恒压时 $\Delta H = Q_p$,所以

$$\Delta H = 700 \text{ J}$$

方法二 因为 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V$,所以

$$\Delta H = 92 + 100,000 \times (16.08 - 10.00) \times 10^{-3} = 92 + 608 = 700 \text{ J}$$

【评注】方法一看似非常简单,但要求学生对 ΔH 和 Q_p 的概念清楚,两者之间关系式的条件明确。方法二考查学生对焓的定义式的了解程度。在引入焓时,使用了恒压条件,但并不表示只有恒压过程才有焓变,任意热力学过程都可能有焓变,由焓的定义式计算得到。

1.3 课后作业

1. 在一敞口容器中加热氯酸钾晶体时,反应如下:



放出热量89.5 kJ,计算 $\Delta_c H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r U_m^\ominus$ (298 K)。

2. 在273 K和100 kPa下,冰熔化为水



冰与水的密度分别为 $0.917 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。计算:

(1)1 g冰熔化时的 ΔV ;