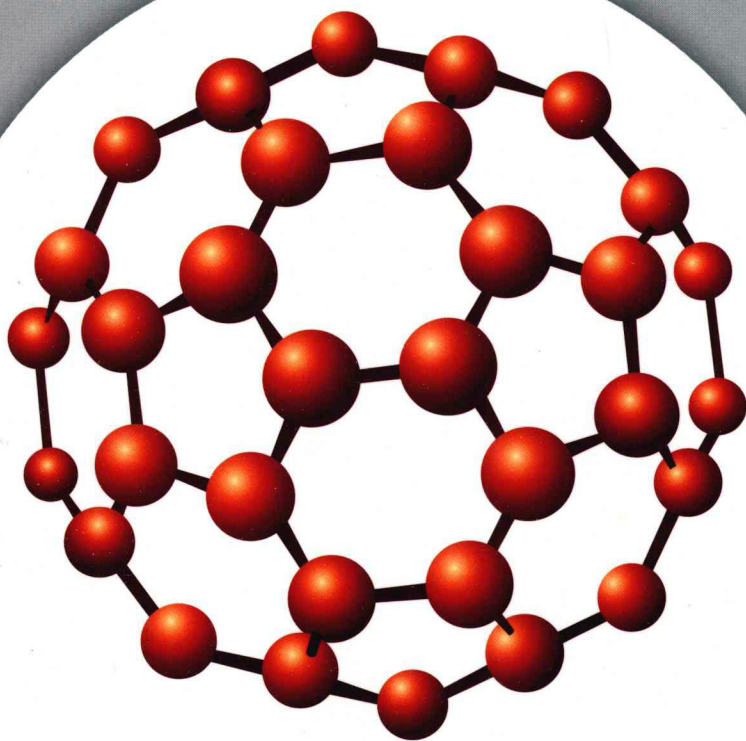


高等学校教学用书

无机化学

学习指导

周祖新 主编



化学工业出版社

高等学校教学用书

无机化学学习指导

周祖新 主编

郭晓明 康诗钊 王爱民 编



化学工业出版社

·北京·

前 言

无机化学是化学、化工、生物、材料、医学及其它专业大学生的一门必修基础课，它对培养相关专业人才的综合能力和构筑其整体知识结构具有重要的作用。

无机化学作为研究物质的组成、性质、结构和反应的科学内容较为庞杂，在有限的时间内（一般为 50~80 学时）要较好地掌握这些知识有一些难度。随着近年来高校招生规模的不断扩大，学生总体水平已不同于以往；另外，随着大学新校区的建设，大学新生大部分被安排在郊区的新校区，找老师辅导咨询问题比较困难。为了使學生能深入浅出地学好无机化学，更准确、牢固地理解和掌握无机化学课程的基础知识和重点内容，培养正确的思维方法，有效地提高学生的学习水平、应试能力和知识应用能力，我们特编写了这本学习指导书。

为了适应不同层次学生的要求，我们编写本书的指导思想是起点低、习题有一定梯度、涉及一些实际应用。每章首先有简述中学应掌握知识的“中学链接”，然后是本章的基本要求、基本内容，并对重点做进一步说明；习题及解析中对每道题都有解题思路或解题技巧部分，使学生在解题中能做到触类旁通、举一反三；为了适应培养应用型人才的要求，在应用举例中，阐述了一些基本原理在生产、生活中的应用。

本书可作为一般理工科大学化学、化工、生物、材料和医药等专业学生学习无机化学的辅助教材和教师教学参考书，也可供考研应试者或相关行业技术人员阅读。

由于编者水平有限，加之时间仓促，肯定存在不当之处，敬请读者批评指正。

编 者
2009 年 4 月

参 考 文 献

- [1] 曲保中, 朱炳林, 周伟红. 新大学化学. 第2版. 北京: 科学出版社, 2007.
- [2] 杨宏孝, 凌芝, 颜秀茹. 无机化学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [3] 程永清. 普通化学解题题典. 西安: 西北工业大学出版社, 2003.
- [4] 张诚, 刘根起, 程永清等. 大学普通化学教学同步练习题及详解. 西安: 西北工业大学出版社, 2002.
- [5] 徐春祥, 朱玲. 基础化学. 北京: 科学技术文献出版社, 2002.
- [6] 曹瑞军, 何培之. 大学化学 要点与题解. 西安: 西安交通大学出版社, 2006.
- [7] [东德] 埃里许·蒂洛, 格尔特·布鲁明塔尔. 普通化学和无机化学问答. 罗湘仁等译. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- [8] 杨奇, 范广. 无机化学. 第5版. 全程导学及习题全解. 北京: 中国时代经济出版社, 2008.
- [9] 陆家政, 刘云军, 梅文杰. 无机化学学习与解题指南. 武汉: 华中科技大学出版社, 2008.
- [10] 竺际舜. 无机化学习题精解. 北京: 科学出版社, 2001.
- [11] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学学习指导. 大连: 大连理工大学出版社, 2003.
- [12] 张锡辉, 魏元训, 任广柱等. 无机化学学习指导. 南京: 南京大学出版社, 1985.
- [13] 黄孟键, 黄炜. 无机化学考研攻略. 北京: 科学出版社, 2004.
- [14] 董平安, 魏益海, 邵学俊. 无机化学习题与解答. 武汉: 武汉大学出版社, 2004.
- [15] 高中化学复习编写组. 高中化学复习. 上海: 上海教育出版社, 1998.
- [16] 马骁, 朱雪华, 许黎中. 高中五星级题库·化学. 上海: 上海科技教育出版社, 1995.

目 录

第一章 化学热力学基础	1	基本要求	69
中学链接	1	知识要点	70
基本要求	1	一、氧化还原基本概念	70
知识要点	1	二、氧化还原方程式的配平	70
一、热力学第一定律	1	三、原电池	70
二、焓与焓变	2	四、电极电势	71
三、热化学方程式	2	五、能斯特方程	71
四、盖斯定律	3	六、电极电势的应用	71
五、标准摩尔生成焓和标准摩尔焓变	3	七、元素电势图	72
六、熵	4	习题	72
七、吉布斯自由能变	4	答案与解析	77
习题	6	第五章 物质结构基础	93
答案与解析	10	中学链接	93
第二章 化学反应速率和化学平衡	18	基本要求	94
中学链接	18	知识要点	94
基本要求	18	一、原子结构	94
知识要点	19	二、原子的电子层结构和元素周期律	95
一、化学反应速率	19	三、分子结构基础	96
二、化学平衡	20	四、晶体结构	98
习题	21	习题	98
答案与解析	28	答案与解析	104
第三章 酸碱平衡和沉淀溶解平衡	42	第六章 配位化合物	115
中学链接	42	中学链接	115
一、电解质	42	基本要求	115
二、水的电离和溶液的 pH 值	42	知识要点	115
三、盐类水解	43	一、配合物的基本概念、组成和命名	115
基本要求	43	二、配合物的价键理论	115
知识要点	43	三、内轨型与外轨型	116
一、酸碱质子理论	43	四、配合物的配位平衡	116
二、弱酸、弱碱的解离平衡计算	44	五、配位平衡与其它平衡的关系	116
三、同离子效应、缓冲溶液和盐效应	45	习题	116
四、沉淀-溶解平衡	45	答案与解析	121
习题	46	第七章 元素化学 (1) 主族元素	133
答案与解析	52	中学链接	133
第四章 氧化还原反应——电化学基础 ..	69	一、金属元素	133
中学链接	69	二、非金属元素	134

基本要求	136	基本要求	155
知识要点	136	知识要点	156
一、卤素	136	一、过渡元素通性	156
二、氧族元素	137	二、铬、锰	156
三、氮族元素	138	三、铁系元素	157
四、硼、碳、锡、铅及其化合物	138	四、铜、锌、汞	157
习题	139	习题	158
答案与解析	144	答案与解析	163
第八章 元素化学 (2) 副族元素	155	参考文献	171
中学链接	155		

第一章 化学热力学基础

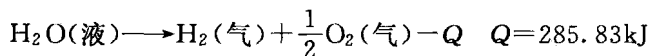
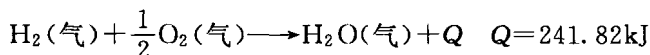
中 学 链 接

1. 反应热

在化学反应过程中，放出或吸收的热量都属于反应热。反应热通常是以一定状态（固、液或气）、一定量物质（以摩尔为单位）在反应中放出或吸收的热量来衡量。如：



反应热跟反应物、生成物的聚集状态有关。如：



2. 能量守恒定律（中学物理）

能量既不能凭空产生，也不会凭空消失，只能从一个物体转移到另一物体，或从一种形式转变为另一种形式，而能量总值不变。

基 本 要 求

1. 基本概念

体系和环境、组分与相、状态和状态函数、热力学能（内能）和热力学能变、焓和焓变、熵和熵变、吉布斯自由能变。

2. 热力学第一定律的应用

包括体系的热力学能变、化学反应热效应、热化学方程式、盖斯定律、标准生成焓。

3. 吉布斯自由能变判断反应方向

包括过程进行的方式、温度对反应方向的影响等。

知 识 要 点

一、热力学第一定律

文字表述：系统的热力学能变化等于系统从环境吸收的热量加上环境对系统所做的功。

数学表达式：

$$\Delta U = \pm Q \pm W$$

热力学能（又称内能）是系统所含有能量的总和，由于物质内部的结构至今未研究穷尽，故热力学能的绝对值现无法确知，但其变化值是其与环境的能量交换值。热和功是系统和环境之间能量传递的两种形式，能量传递具有方向性，如热是高温物体把能量传递给低温物体，体积功是高压物体把能量传给低压物体。在判断 Q 和 W 前的正负号时的原则是：以体系为中心，体系得到为正，体系失去为负。热和功都不是状态函数。功有多种形式，但在

化学变化过程中，常见的是由于体积变化所做的体积功。

二、焓与焓变

物质发生化学变化时，常常伴有热量的放出或吸收。化学热力学中，常把反应物和生成物的温度相同，且反应过程中系统只做体积功时所吸收或放出的热量称为化学反应热。由于工程技术上碰到的大部分化学反应通常是在定容或定压条件下进行，下面就从热力学第一定律来分析定容反应热和定压反应热的特点。

1. 定容反应热

系统变化时体积不变且不做非体积功时，

$$W = -p\Delta V = 0 \quad \Delta U = Q + W = Q_V$$

在做非体积功的条件下，定容反应的热效应在数值上等于系统热力学能的变化。

2. 定压反应热

保持恒定压力的气相反应（外压不变，系统的压力等于外压），均为定压过程。为保持系统定压，一般来说系统的体积会发生变化。定压下，系统只做体积功时，以 Q_p 表示定压反应热，则

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

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

在热力学中把 $U + pV$ 定义为焓，以符号 H 表示，即

$$H = U + pV$$

定压下，系统只做体积功时的热效应在数值上等于系统的焓变。焓是状态函数的组合，故也是状态函数。

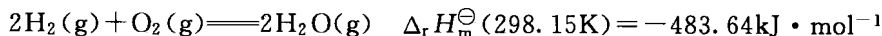
$$\text{化学反应中，} \Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

Δn 为产物和反应物间气体分子数之差。若 $\Delta n = 0$ ，即反应式中无气体参与或产物气体分子数和反应物气体分子数相同，此时， $\Delta H = \Delta U$ 。通常 $p\Delta V$ 相对于 ΔU 很小。

焓 H 的物理意义可认为是系统热力学能与潜在的做体积功能力之和。

三、热化学方程式

表示化学反应及其反应的标准摩尔焓变的化学反应方程式，叫做热化学方程式，例如，



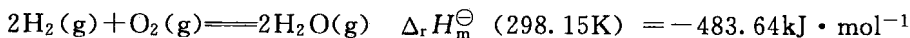
式中， $\Delta_r H_m^\ominus$ 称为反应的标准摩尔焓变， $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ （或 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）。左下标“r”表示反应（reaction），右下标“m”表示 1mol 反应，即表示各物质按所写化学反应方程式进行了完全反应。如上述反应是指 2mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与 1mol $\text{O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 2mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 为 1mol 的反应。注意 1mol 的反应的意义与化学计量方程有关。上标“ \ominus ”表示反应是在标准态时进行的。

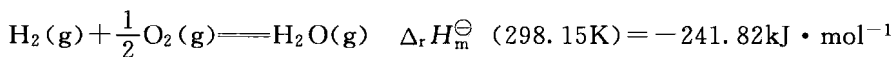
标准状态（简称标准态）是热力学上为了便于比较和应用而选定的一套标准条件。温度为任意，压力 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ ，浓度 $c^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或纯液体，固体为纯固体。

书写热化学方程式时应注意以下几点：

① 必须注明化学反应方程式中各物质的聚集状态，通常以 g、l、s 表示气(g)、液(l)、固(s) 态，以 aq 表示水溶液（aqua）。

② 同一反应，以不同的计量方程式表示时，其热效应不同。如





这是因为反应的热效应是 1mol 反应（根据所给方程式）时所放出或吸收的热量，前者表示 2mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与 1mol $\text{O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 2mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时放出的热量；而后者表示 1mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $1/2\text{mol O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时放出的热量。

③ 注明反应的温度和压力，若为 298.15K 和 100kPa 时可不予注明。

四、盖斯定律

“一个化学反应不管是一步完成的，还是分为数步完成的，其热效应总是相同的。”这叫做盖斯定律。可见，对于恒容或恒压化学反应来说，只要反应物和产物的状态确定了，反应的热效应 Q_V 或 Q_p 也就确定了。虽然 Q_V 、 Q_p 本身不是状态函数，但是在数值上等于 ΔU 和 ΔH ，具有状态函数的特点，实际上盖斯定律是“内能和焓是状态函数”这一结论的进一步体现。盖斯定律的重要意义在于能使热化学方程式像普通代数式一样计算，据此，可计算一些很难直接用或尚未用实验方法测定的反应热效应。

此外，根据正逆反应的代数和为零可以得出一个推论：正逆反应的热效应数量相等，正负号相反。

五、标准摩尔生成焓和标准摩尔焓变

用盖斯定律求算反应热，需要知道许多反应的热效应，要将反应分解成几个反应，有时这是个很复杂的过程。如果知道了反应物和产物的状态函数 H 的值，反应的 $\Delta_r H_m$ 即可由产物的焓值减去反应物的焓值而得到。从焓的定义式看到 $H=U+pV$ ，由于有 U 的存在， H 值不能实际求得。人们采取了一种相对的方法去定义物质的焓值，从而求出反应的 $\Delta_r H_m$ 。

1. 物质的标准摩尔生成焓

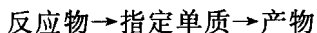
化学热力学规定，某温度下，由处于标准状态的各种元素的指定单质生成标准状态下单位物质的量（即 1mol）某纯物质的热效应，叫做这种温度下该纯物质的标准摩尔生成焓，用符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示，其单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当然处于标准状态下的各元素的指定单质的标准摩尔生成焓为零。

标准摩尔生成焓的符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 中， ΔH 表示恒压下的摩尔反应热效应， f 是 formation 的字头，有生成之意， \ominus 表示物质处于标准状态。

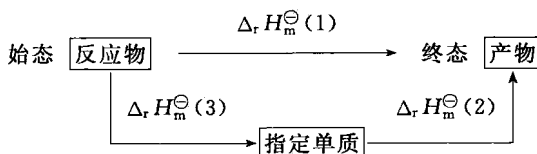
2. 反应的标准摩尔焓变

在标准条件下反应或过程的摩尔焓变叫做反应的标准摩尔焓变，以 $\Delta_r H_m^\ominus$ 表示，根据盖斯定律和标准摩尔生成焓的定义，可以得出关于 298.15K 时反应标准焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 的一般计算规则。

有了标准摩尔生成焓就可以很方便地计算出许多反应的热效应。对于一个恒温恒压下进行的化学反应来说，都可以将其途径设计成：



即



$$\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_r H_m^\ominus(2) + \Delta_r H_m^\ominus(3)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})(\text{生成物}) - \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})(\text{反应物})$$

如果系统温度不是 298.15K, 而是其它温度, 则反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是会有所改变的, 但一般变化不大。在近似计算中, 往往就近似地将 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 作为其它温度 T 时的 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 。

六、熵

在大量微观粒子(分子、原子、离子等)所构成的体系中, 熵就代表了这些微观粒子之间无规排列的程度, 或者说熵代表了系统的混乱度。

① 同一物质: $S(\text{高温}) > S(\text{低温})$, $S(\text{低压}) > S(\text{高压})$, $S(\text{g}) > S(\text{l}) > S(\text{s})$, $S(\text{aq}) > S(\text{s})$ 。

② 相同条件下的不同物质: 分子结构越复杂, 熵值越大。

③ $S(\text{混合物}) > S(\text{纯净物})$ 。

④ 对于化学反应, 由固态物质变成液态物质或由液态物质变成气态物质(或气体物质的量增加的反应), 熵值增加。

⑤ 化学反应中熵变的计算

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum \nu_B S_m^\ominus(298.15\text{K})(\text{生成物}) - \sum \nu_B S_m^\ominus(298.15\text{K})(\text{反应物})$$

物质的熵值随温度的升高而增加, 但当温度升高时, 产物的熵增与反应物的熵增相差不大, 基本抵消, 所以化学反应的熵变和焓变一样, 可近视地将 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 作为其它温度 T 时的 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 。

七、吉布斯自由能变

化学反应系统的放热 ($\Delta_r H_m^\ominus < 0$) 和熵增加 ($\Delta_r S_m^\ominus > 0$) 反应都有利于反应的正向进行。判断化学反应的方向, 要综合考虑系统的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 两个影响因子。

吉布斯自由能, 用符号 G 表示, 它反映了系统做有用功的能力, 是一个重要的热力学函数, 定义为:

$$G = H - TS$$

恒温过程中, 化学反应的吉布斯自由能变可表示为:

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

封闭系统中, 恒温恒压和只做体积功的条件下, 化学反应自发性的吉布斯自由能变判据为:

$\Delta_r G < 0$ 反应自发进行

$\Delta_r G = 0$ 反应达到平衡

$\Delta_r G > 0$ 反应不能自发进行, 逆反应可以自发进行

(1) 标准摩尔生成自由能变 与标准摩尔生成焓相似, 化学热力学规定, 某温度下, 由处于标准状态的各种元素的指定单质生成标准状态下某纯物质单位物质的量(即 1mol)的自由能变, 叫做此温度下该纯物质的标准生成自由能, 用符号 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示, 其单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当然, 处于标准状态下的各元素的指定单质的标准摩尔生成自由能变为零。

(2) 标准态、298.15K 时吉布斯自由能变的计算 与标准摩尔焓变的计算公式类似, 可得标准摩尔自由能变的计算式为:

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})(\text{生成物}) - \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})(\text{反应物})$$

与 $\Delta_r H$ 和 $\Delta_r S$ 不同的是, 温度非 298.15K 时, $\Delta_r G_m^\ominus$ 值与用上述公式计算出的值相差较大, 不能用该公式计算值来判断反应方向, 要用带温度项的吉布斯公式计算。

(3) 任意温度时吉布斯自由能变的计算

在标准态时:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

式中, $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 均为温度 T 时的值。由前述可知: $\Delta_r H_{mT}^\ominus \approx \Delta_r H_{m298}^\ominus$, $\Delta_r S_{mT}^\ominus \approx \Delta_r S_{m298}^\ominus$, 所以吉布斯方程可近似表示成:

$$\Delta_r G_{mT}^\ominus = \Delta_r H_{m298}^\ominus - T \Delta_r S_{m298}^\ominus$$

对于焓变和熵变不同的任意反应, 焓变和熵变既可以为正值, 又可以为负值或零, 温度也可高可低, 不同条件对反应方向的影响概括起来有下列 6 种情况。

① 若反应是放热 ($\Delta_r H < 0$) 和熵增加 ($\Delta_r S > 0$)

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H - T \Delta_r S < 0$$

即放热和熵增加的反应在任何温度下都能自发进行。

② 若反应是吸热 ($\Delta_r H > 0$) 和熵减少 ($\Delta_r S < 0$)

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S > 0$$

即吸热和熵减少的反应在任何温度下都不能自发进行。

③ 若反应是放热 ($\Delta_r H < 0$) 和熵减少 ($\Delta_r S < 0$)

要反应自发进行, $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S < 0$

$$T < \Delta_r H / \Delta_r S \quad (\text{因 } \Delta_r S < 0, \text{ 计算时不等号反向})$$

即放热和熵减少的反应在低温度下能自发进行, 在高温下不能自发进行, $\Delta_r H / \Delta_r S$ 值是转变温度。

④ 若反应是吸热 ($\Delta_r H > 0$) 和熵增加 ($\Delta_r S > 0$)

要反应自发进行, $\Delta_r G_m = \Delta_r H - T \Delta_r S < 0$

$$T > \Delta_r H / \Delta_r S$$

即吸热和熵增加的反应在低温度下不能自发进行, 在高温下能自发进行, $\Delta_r H / \Delta_r S$ 值是转变温度。

⑤ 若反应的熵变化不大 ($\Delta_r S \approx 0$), 即反应前后均为固态或液态, 或者反应前后气体体积不变。

要反应自发进行, $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S < 0$

$$\Delta_r H < 0$$

即对于熵变化不大的反应, 可用 $\Delta_r H$ 作为判断反应是否能自发进行的判据, 放热反应 ($\Delta_r H < 0$) 自发进行, 吸热反应 ($\Delta_r H > 0$) 不自发。

⑥ 若反应或过程的热效应为零 ($\Delta_r H = 0$), 即恒容孤立体系。

要反应自发进行, $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S < 0$

$$\Delta_r S > 0$$

即在孤立体系中的反应或过程永远向熵增加的方向进行, 直至熵值达到最大值。这就是所谓的熵增加原理或热力学第三定律。

⑦ 若物质在标准态时发生相变, 此时为平衡态, $\Delta_r G = 0$, 可计算相变点的温度, 即物质的熔点或沸点。

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S = 0 \quad T(\text{沸点}) = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S} = \frac{\Delta_f H(g) - \Delta_f H(l)}{S(g) - S(l)}$$

习 题

一、判断题

1. 系统的状态发生改变时, 至少有一个状态函数发生了变化。 ()
2. 弹式量热计所测得的热效应, 应是恒压热效应 Q_p 。 ()
3. 化学反应的 Q_V 和 Q_p 都与反应的途径无关, 故它们也是状态函数。 ()
4. 广度性质的量一定具有加和性。 ()
5. 金刚石和臭氧都是单质, 因此它们 $\Delta_f H_m^\ominus$ 值为零。 ()
6. 指定单质在标准态时 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为零, 但 S_m^\ominus 不为零。 ()
7. 化学反应中, $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + p\Delta V$ 故 $\Delta_r H_m^\ominus$ 值 $>$ $\Delta_r U_m^\ominus$ 值。 ()
8. 凡体系温度升高一定吸热, 温度不变则体系既不吸热也不放热。 ()
9. 物体的温度越高, 所含热量也越多。 ()
10. $\Delta_r S_m^\ominus$ 为负值的反应均不能自发进行。 ()
11. 如果反应的 $\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 则该反应在热力学上是不可能发生的。 ()
12. 接近绝对零度时, 所有的放热反应都将成为自发反应。 ()
13. NH_4Cl 的分解反应是个吸热反应, 故 NH_4Cl 的标准生成焓是正值。 ()
14. 盐的结晶过程使溶液的混乱度降低, 所以结晶总是熵减的过程, 是非自发的。 ()
15. 有一理想晶体, 微观粒子排列完整且有严格的顺序。这种情况下, 微观状态数只有一种, 其熵值应该为零。 ()

二、选择题 (单选)

1. 在下列物理量中, 不是状态函数的是 ()。
 - A. U
 - B. G
 - C. Q
 - D. S
2. 下列各组量的绝对值可以直接测定的是 ()。
 - A. H 、 V
 - B. G 、 p
 - C. U 、 T
 - D. p 、 S
3. 若某一封闭体系经过一系列变化, 最后又回到初始状态, 则体系的 ()。
 - A. $Q=0$ $W=0$ $\Delta U=0$ $\Delta H=0$
 - B. $Q\neq 0$ $W=0$ $\Delta U=0$ $\Delta H=Q$
 - C. $Q=-W$ $\Delta U=Q+W$ $\Delta H=0$
 - D. $Q\neq -W$ $\Delta U=Q+W$ $\Delta H=0$
4. 环境对体系做了 10kJ 的功, 且从环境获得 5kJ 的热, 则体系的 ΔU 为 ()。
 - A. -15kJ
 - B. -5kJ
 - C. +5kJ
 - D. +15kJ
5. 在 373K 和 100kPa 下, 变化过程为 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$, 下列关系式能成立的是 ()。
 - A. $\Delta U = \Delta H$
 - B. $\Delta U > \Delta H$
 - C. $\Delta U < \Delta H$
 - D. $\Delta H < 0$
6. 盖斯定律认为化学反应热效应与过程无关, 这种说法之所以正确是因为 ()。
 - A. 反应在放热且恒温下进行
 - B. 反应在吸热且恒温下进行
 - C. 反应在恒压 (或恒容) 无非体积功的条件下进行
 - D. 反应热是一个状态函数
7. 下列物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 等于零的是 ()。
 - A. $\text{Cl}_2(g)$
 - B. $\text{Cl}_2(aq)$
 - C. $\text{Cl}^-(aq)$
 - D. $\text{Cl}_2(l)$
8. 根据热力学规定, 下列哪些物质的标准生成焓为零 ()。

A. C (石墨) B. Br₂(g) C. 红磷 D. CO₂(g)

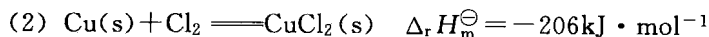
9. 下列方程式中, 能正确表示 AgBr(s) 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的是 ()。



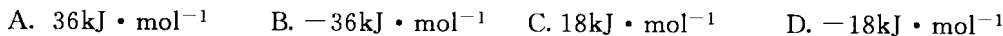
10. 298K 下, 对指定单质的下列叙述中, 正确的是 ()。



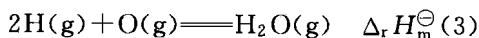
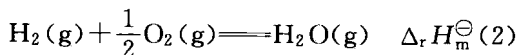
11. 已知 (1) $\text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{Cu(s)} = 2\text{CuCl(s)}$ $\Delta_r H_m^\ominus = 170\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



则 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CuCl}, \text{s})$ 应为 ()。



12. 已知反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta_r H_m^\ominus(1)$



其焓变之间的关系正确的是 ()。



13. 在标准状态下, 下列绝对熵值的顺序正确的是 ()。



14. 下列物质中, 摩尔熵 (S_m^\ominus) 最大的是 ()。



15. 下列物质在 0K 时的标准熵为 0 的是 ()。



16. 如果 X 是原子, X₂ 是实际存在的分子, 反应 $2\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{X}_2$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值应该是 ()。



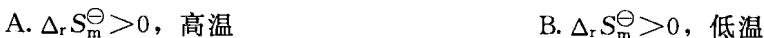
17. 某一反应 $\Delta_r H_m^\ominus > 0, \Delta_r S_m^\ominus > 0$, 假设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 $\Delta_r S_m^\ominus$ 不随温度变化, 则下列说法正确的是 ()。



18. 在等温、等压下, 某化学反应在低温下自发进行, 而在高温下不自发, 则该反应 ()。



19. 如果反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为正值, 反应成为自发过程必须满足的条件是 ()。



20. 用 $\Delta_r S_m^\ominus$ 判断反应进行的方向的条件是 ()。

- A. 等压 B. 等温、等压 C. 孤立体系 D. 标准状态
21. 用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 判断反应进行的方向的条件是 ()。
- A. 等压或等容 B. 等温、等压
C. 等温、等压, 不做其它功 D. 等温、等压, 做体积功
22. 化学反应中, 其数值随温度变化而有较大变化的是 ()。
- A. $\Delta_r H_m^\ominus$ B. $\Delta_r G_m^\ominus$ C. $\Delta_r S_m$ D. $\Delta_r V_m$
23. 下列关于化学反应熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与温度关系的叙述中正确的是 ()。
- A. 化学反应的熵变与温度无关 B. 化学反应的熵变与温度有关
C. 化学反应的熵变随温度升高而显著增加 D. 化学反应的熵变随温度变化不明显
24. 将固体溶于水中, 溶液变冷, 则该过程的 ΔG , ΔH , ΔS 的符号依次为 ()。
- A. + - - B. + + - C. - + - D. - + +
25. 估算下列反应中 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 的是 ()。
- A. $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$ B. $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$
C. $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ D. $2\text{HBr}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{l})$

三、填空题

1. 状态函数的性质之一是: 状态函数的变化值与体系的 _____ 有关; 与 _____ 无关。在 U 、 H 、 S 、 G 、 T 、 p 、 V 、 Q 、 W 中, 属于状态函数的是 _____。在上述状态函数中, 属于广度性质的是 _____, 属于强度性质的是 _____。

2. 按系统与环境间发生交换情况的不同, 可将系统分为 _____、_____ 和 _____ 等三类。

3. 炭火炉燃烧炽热时, 往炉膛底的热炭上喷洒少量水的瞬间, 炉膛的火会更旺, 这是因为生成的 _____ 燃烧, 使得瞬间的火更旺。若燃烧同质量的炭, 喷洒水和未喷洒水的炭火炉放出的热量是 _____ 的, 因为根据盖斯定律, _____, 其反应热是相同的。

4. 1mol 水在 100°C , 101.325kPa 下变为水蒸气汽化热为 40.58kJ, 假定水蒸气为理想气体, 蒸发过程不做非体积功, 则 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 相变过程中的 $W =$ _____, $\Delta U =$ _____, $\Delta_r S_m^\ominus =$ _____, $\Delta_r G_m^\ominus =$ _____。而反应 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = 457.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298\text{K}) =$ _____。

5. 下列变化过程中熵变值是 (正或负)。 H_2SO_4 溶于水: _____, 乙烯生成聚乙烯 _____, 固体表面吸附气体: _____, 干冰的升华: _____, 海水淡化的反渗透技术: _____, 在冰中放入食盐, 使冰融化 _____。

四、问答题

1. 什么是热化学方程式? 热力学中为什么要建立统一的标准态? 什么是热力学标准态? 对气体, “标准状态”和“标准状况”含义有何不同?

2. 遵守热力学第一定律的过程, 在自然条件下并非都可发生, 说明热力学第一定律并不是一个普遍的定律, 这种说法对吗?

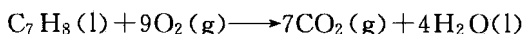
3. 为什么单质的 $S_m^\ominus(T)$ 不为零? 如何理解物质的 $S_m^\ominus(T)$ 是“绝对值”, 而物质的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为相对值?

4. $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 和 $\Delta_r G_m(T)$ 其意义、作用和计算方法有何不同?

五、计算题

1. 低温下某 1mol 液体物质吸收热量 36.5kJ, 在 0°C、100kPa 时变为理想气体, 计算此过程的 W 、 Q 、 ΔU 各是多少。

2. 在 25°C 时, 将 0.92g 甲苯置于一含有足够 O_2 的绝热刚性密闭容器中燃烧, 最终产物为 CO_2 和液态水, 过程放热 39.43kJ, 试求下列化学反应的标准摩尔焐变。

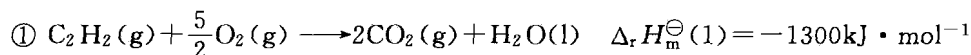


3. 已知 100kPa 时

项 目	$C_2H_5OH(l)$	$C_2H_5OH(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus / kJ \cdot mol^{-1}$	-277.6	-235.3
$S_m^\ominus / J \cdot mol^{-1}$	161	282

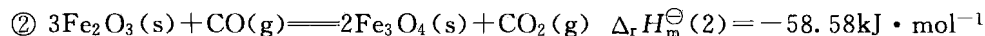
通过计算, 求乙醇的正常沸点。

4. 已知下列热化学反应方程式:



计算 $\Delta_f H_m^\ominus(C_2H_2, g)$ 。

5. 已知反应为



不查表计算下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$:



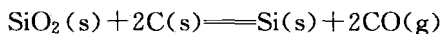
6. (1) 写出 $H_2(g)$, $CO(g)$, $CH_3OH(l)$ 燃烧反应的热化学方程式; (2) 甲醇的合成反应为: $CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$ 。利用 $\Delta_c H_m^\ominus(CO, g)$, $\Delta_c H_m^\ominus(H_2, g)$, $\Delta_c H_m^\ominus(CH_3OH, l)$, 计算该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。 [$\Delta_c H_m^\ominus(CO, g) = -282.98 kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_c H_m^\ominus(H_2, g) = -285.83 kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_c H_m^\ominus(CH_3OH, l) = -726.51 kJ \cdot mol^{-1}$]

7. 已知下列物质的生成焐:

	$NH_3(g)$	$NO(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus / kJ \cdot mol^{-1}$	-46.11	90.25	-241.82
$\Delta_f G_m^\ominus / kJ \cdot mol^{-1}$	-16.45	86.55	-228.57

试计算在 25°C 标准状态下, 6mol $NH_3(g)$ 氧化为 $NO(g)$ 及 $H_2O(g)$ 的反应热效应, 判断该反应在 25°C 标准状态下的自发性。

8. 制造半导体材料时发生如下反应, 并已知相应的热力学数据



$$\Delta_f H_m^\ominus / kJ \cdot mol^{-1} \quad -903.5 \quad 0 \quad 0 \quad -110.5$$

$$\Delta_f G_m^\ominus / kJ \cdot mol^{-1} \quad -850.7 \quad 0 \quad 0 \quad -137.2$$

通过计算回答下列问题: (1) 标准态下, 298.15K 时, 反应能否自发进行? (2) 标准态下,

自发进行时的温度。

9. 电子工业中清洗硅片上的 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 反应是



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -94.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

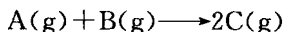
$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = -75.8\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 不随温度而变, 试求此反应自发进行的温度条件; 有人提出用 $\text{HCl}(\text{g})$ 代替 HF , 试通过计算判定此建议可行否?

10. 用 BaCO_3 热分解制取 BaO 要求温度很高。如果在 BaCO_3 中加入一些炭粉, 分解温度可明显降低。试通过计算来解释这一现象。已知

项 目	BaCO_3	BaO	CO_2	CO	C
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1216	-553.5	-393.5	-110.5	0
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	112	70.4	213.6	197.6	5.7

11. 在 298.15K 和标准状态下进行如下反应



若该反应通过两种途径来完成: 途径 I, 系统放热 $184.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 但没有做功; 途径 II, 系统做了最大功, 同时吸收 $6.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的热量。试分别求两途径的 Q 、 W 、 $\Delta_r H^\ominus$ 、 $\Delta_r U^\ominus$ 、 $\Delta_r S^\ominus$ 和 $\Delta_r G^\ominus$ 。

答案与解析

一、判断题

1. (✓) 解析: 一个系统的状态有一套状态函数来完整地描述, 状态与描述其情形的状态函数一一对应, 当系统的状态发生变化时, 也既变成了另一种状态, 则有另一套完整的状态函数来描述, 状态发生改变, 描述两种不同状态的状态函数肯定会有所不同。

2. (×) 解析: 弹式量热计为体积固定的金属刚性结构, 把反应物置入其内封闭后反应, 不管反应是否有气体生成或气体分子数的变化, 系统的体积无任何变化, 故体积功 $p\Delta V$ 也应为零, $\Delta U = Q + W = Q_V$, 可见, 其热效应为恒容热效应。

3. (×) 解析: Q_V 和 Q_p 分别是恒容热效应和恒压热效应, 其途径分别是等容过程和等压过程, 途径已经规定了, 故它们不是状态函数。

4. (✓) 解析: 由广度性质的特点决定。

5. (×) 解析: 定义规定。虽然臭氧也是氧元素的单质, 但指定氧元素的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为零的是氧气, 氧气变成臭氧还有焓变, 故臭氧的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 不为零; 金刚石的情况也相似, 虽然金刚石的化学性质比石墨稳定, 但其热力学稳定性比石墨低, 指定 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为零的是石墨。

6. (✓) 解析: 定义规定。

7. (×) 解析: 化学反应中, “ ΔV ” 有正有负, 即有体积增加也有体积减小, 在 $p\Delta V$ 为负值时, $\Delta_r U_m^\ominus$ 值 $>$ $\Delta_r H_m^\ominus$ 值。

8. (×) 解析: 体系温度变化与 ΔU 密切相关, 只要体系的 $\Delta U > 0$, 不管是吸热还是放热 (如吸热体系得到更多的功), 体系的温度总是升高的。若体系的热量变化与功正好抵消,

那么体系吸放热时，温度不变。

9. (×) 解析：热或热量是指由于温差而在体系与环境之间的能量交换，它是指交换的能量，而非物质本身的温度高低。

10. (×) 解析：反应的自发性是由 ΔG 决定，而非其它热力学函数决定。

11. (×) 解析： $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ，在 298K、标准态时反应不自发，因为 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ ，若在某一温度时， $\Delta_r H_m - T\Delta_r S_m < 0$ ，反应能自发。

12. (√) 解析：这是因为 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ ， $T \approx 0$ 时， $\Delta_r G_m \approx \Delta_r H_m$ ， $\Delta_r H_m < 0$ ， $\Delta_r G_m < 0$ 。即只要反应放热均能自发进行。

13. (×) 解析： NH_4Cl 分解的产物不是指定单质，故 NH_4Cl 的标准摩尔生成焓是负值。

14. (×) 解析：同 10，虽结晶时混乱度降低，但只要放出足够的热量，使 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m < 0$ ，反应能自发。

15. (×) 解析：微观粒子的微观运动状态，除了交换相对位置外，其本身的振动，分子内各原子的振动均影响其微观状态数，故即使其排列整齐，只要不是绝对零度，其熵值不为零。

二、选择题

1. (C) 解析： Q 的量与途径有关，如等压热效应与等容热效应常不相同。

2. (D) 解析：因 U 的绝对值无法测定，有 U 参与组合的其它热力学函数，如， $H=U+pV$ ， $G=H-TS$ 也无法直接测定，但压力 p 和熵 S 可测定（绝对零度时，完美晶体的熵值为零，随着温度的升高，可通过统计热力学方法或热熵方法计算或测定 S ）。

3. (C) 解析：经过一系列过程又回到初始状态，状态没改变，状态函数也不变。要保证状态函数 ΔU 不变，体系所接受的热和功必须数量相等，符号相反。

4. (D) 解析：以体系为中心，体系得到为正，体系失去为负。热和功都是体系得到的，均为正号。

5. (C) 解析： $\Delta U = \pm Q \pm W = \Delta H + p\Delta V$ ，水由液体变为气体，体系压缩了环境，即体系对环境做功， W 前的符号为负，所以 $\Delta U < \Delta H$ 。

6. (C) 解析：盖斯定律所涉及反应在恒压（或恒容）无非体积功的条件下进行，过程已确定。

7. (A) 解析：根据 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的定义，该物质在标准态下所处稳定态为标准。

8. (A) 解析：理由同 7，该物质一定要单质。

9. (B) 解析：根据 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的定义，由指定单质生成 1mol 该物质时的焓变。

10. (C) 解析：根据相关的定义。

11. (D) 解析：由 $[(1)+(2)]/2=D$

12. (B) 解析：由稳定的双原子气态分子变为不稳定的气态单原子需要吸收较多能量，反应 (2) 实际上是 H_2 和 O_2 变为 H 原子和 O 原子后再反应生成水，要先吸收较多能量后再反应放出能量，故放出的总能量较少，反应 (1) 中 H_2 要变为 H 原子后再反应生成水，放出能量较多，反应 (3) 中本身是气态原子，不需花费能量先裂解分子，故放出能量最多。

13. (C) 解析：玻璃为非晶态物质，混乱度大，铜为金属晶体，混乱度较小，金刚石为原子晶体，混乱度最小。

14. (D) 解析：相同状态下的分子，组成越简单，所含原子数越少，熵值越小。