

高校经典教材同步辅导丛书

配套高教版·同济大学普通化学及无机化学教研室编

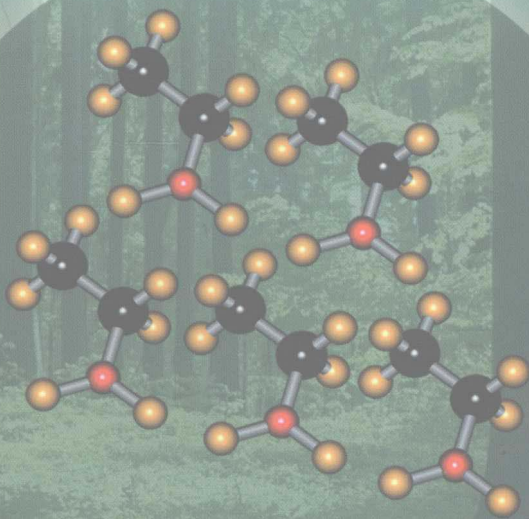
九章丛书

# 普通化学

## 同步辅导及习题全解

主 编 苏志平

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



中国水利水电出版社  
www.waterpub.com.cn

新版

高校经典教材同步辅导丛书

# 普通化学同步辅导及 习题全解

主 编 苏志平



中国水利水电出版社  
www.waterpub.com.cn

## 内容提要

本书是与高等教育出版社出版的、同济大学普通化学及无机化学教研室编写的《普通化学》一书配套的同步辅导和习题解答辅导书。

本书共有十一章，分别介绍化学反应的基本规律、水基分散系、溶液中的化学平衡、结构化学、单质及无机化合物、有机化合物、高分子化合物、生命与化学、环境与化学、能源与化学、现代化学应用讲座。本书按教材内容安排全书结构，各章均包括考试要点、知识精要、课后习题全解三部分内容。全书按教材内容，针对各章节习题给出详细解答，思路清晰，逻辑性强，循序渐进地帮助读者分析并解决问题，内容详尽，简明易懂。

本书可作为高等院校学生学习普通化学课程的辅导教材，也可作为考研人员复习备考的辅导教材，同时可供教师备课命题作为参考资料。

## 图书在版编目(CIP)数据

普通化学同步辅导及习题全解 / 苏志平主编. -- 北京 : 中国水利水电出版社, 2011. 10  
(高校经典教材同步辅导丛书)  
ISBN 978-7-5084-9066-3

I. ①普… II. ①苏… III. ①普通化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①06

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第206056号

策划编辑: 杨庆川 责任编辑: 杨元泓 封面设计: 李 佳

书 名	高校经典教材同步辅导丛书 普通化学同步辅导及习题全解
作 者	主 编 苏志平
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: mchannel@263.net (万水) sales@waterpub.com.cn
经 售	电话: (010) 68367658 (发行部)、82562819 (万水) 北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京万水电子信息有限公司
印 刷	北京正合鼎业印刷技术有限公司
规 格	170mm×227mm 16开本 8印张 170千字
版 次	2011年9月第1版 2011年9月第1次印刷
印 数	0001—6000册
定 价	14.80元

凡购买我社图书，如有缺页、倒页、脱页的，本社发行部负责调换  
版权所有·侵权必究

# 前言

普通化学是理工科非化学专业重要的基础课。同济大学普通化学及无机化学教研室编写的《普通化学》以体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出的特点成为这门课程的经典教材,被全国许多院校采用。

为了帮助读者更好地学习这门课程,掌握更多的知识,我们根据多年的教学经验编写了这本与此教材配套的《普通化学同步辅导及习题全解》。本书旨在使广大读者理解基本概念,掌握基本知识,学会基本解题方法与解题技巧,进而提高应试能力。

本书作为一种辅助性的教材,具有较强的针对性、启发性、指导性和补充性。考虑到普通化学这门课程的特点,我们在内容上作了以下安排:

1. **考试要点。**根据教学大纲要求,总结学习的重点以及需要掌握的知识点。
2. **知识精要。**对每章知识点做了简练概括,梳理了各知识点之间的脉络联系,突出各章主要定理及重要公式,使读者在各章学习过程中目标明确,有的放矢。
3. **课后习题全解。**教材中课后习题丰富、层次多样,许多基础性问题从多个角度帮助学生理解基本概念和基本理论,促其掌握基本解题方法。我们对教材的课后习题给出了详细的解答。

由于时间较仓促,编者水平有限,难免书中有疏漏之处,敬请各位同行和读者给予批评、指正。

编者  
2011年9月

# 目 录

<b>第一章 化学反应的基本规律</b> .....	1
考试要点 .....	1
知识精要 .....	1
课后习题全解 .....	6
<b>第二章 水基分散系</b> .....	15
考试要点 .....	15
知识精要 .....	15
课后习题全解 .....	17
<b>第三章 溶液中的化学平衡</b> .....	24
考试要点 .....	24
知识精要 .....	24
课后习题全解 .....	32
<b>第四章 结构化学</b> .....	50
考试要点 .....	50
知识精要 .....	50
课后习题全解 .....	56
<b>第五章 单质及无机化合物</b> .....	65
考试要点 .....	65
知识精要 .....	65
课后习题全解 .....	69
<b>第六章 有机化合物</b> .....	76
考试要点 .....	76
知识精要 .....	76
课后习题全解 .....	81
<b>第七章 有机高分子化合物</b> .....	86
考试要点 .....	86
知识精要 .....	86

课后习题全解 .....	89
<b>第八章 生命与化学</b> .....	<b>93</b>
知识精要 .....	93
<b>第九章 环境与化学</b> .....	<b>98</b>
知识精要 .....	98
<b>第十章 能源与化学</b> .....	<b>100</b>
知识精要 .....	100
<b>第十一章 现代化学应用讲座</b> .....	<b>101</b>
知识精要 .....	101
<b>清华大学普通化学期末试题(一)</b> .....	<b>106</b>
清华大学普通化学期末试题(一)答案 .....	109
<b>清华大学普通化学期末试题(二)</b> .....	<b>114</b>
清华大学普通化学期末试题(二)答案 .....	118

# 第一章

## 化学反应的基本规律

### 考试要点

1. 化学反应中涉及的基本概念。
2. 化学反应中的基本定律。
3. 标准摩尔生成焓变、标准摩尔熵变、标准摩尔吉布斯自由能、标准平衡常数的计算。
4. 影响化学平衡及化学速率的因素。

### 知识精要

#### 一、基本概念

##### 1. 体系与环境

把与周围的物质划分开来并作为研究对象的物质系统称为体系；体系以外而与体系密切联系的其他部分称为环境。

根据体系与环境之间物质和能量交换情况的不同，可将热力学体系分为如下三部分：

**敞开体系：**体系与环境间既有物质交换，又有能量交换。

**封闭体系：**体系与环境间没有物质交换，只有能量交换。

**孤立体系：**体系与环境间既没有物质交换，也没有能量交换。

##### 2. 体系的热力学性质

在热力学体系中，温度、压力、体积、密度等宏观性质称为体系的热力学性质。

##### 3. 状态函数

体系的每一种理化性质都是体系状态의函数。

状态函数的两种性质：

(1) 体系的状态一定，状态函数就具有确定值。

(2) 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。

## 4. 热

在热力学中,体系与环境之间因温度的不同而交换或传递的能量,常用  $Q$  表示,一般规定吸热为正、放热为负。

功:除了热以外的一切交换或传递的能量,常用  $W$  表示。规定:体系对环境做功为负,环境对体系做功为正,二者均不是状态函数,单位都采用 J 或 kJ。

功  $\left\{ \begin{array}{l} \text{体积功(膨胀功)} \quad \text{因体积变化而与环境交换的功: } W_{\text{体}} = -p_{\text{外}} \cdot \Delta V。 \\ \text{非体积功} \quad \quad \quad \text{体积功以外的功(电功,表面功)。} \end{array} \right.$

## 5. 相

体系中物理性质和化学性质完全相同的部分称为相。

## 6. 热力学能

热力学能又称内能,是体系内部能量的总和,用符号  $U$  表示,是状态函数。

## 7. 理想气体

严格遵守理想气体状态方程的气体。

## 8. 焓及焓变

(1) 焓:由状态函数  $U$ 、 $p$ 、 $V$  组合的  $(U + pV)$  新状态函数,以  $H$  表示,即

$$H = U + pV$$

(2) 焓变:封闭体系在恒压,不做非体积功的过程中,体系中焓的变化,以  $\Delta H$  表示,即

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

(3) 标准摩尔焓变:反应体系中各物质处于标准状态,且温度相同时,反应的摩尔焓变称为在该温度下此反应的标准摩尔焓变,以  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$  表示。

(4) 标准摩尔生成焓:指定温度  $T$  时,由参考态单质生成 1 mol 某物质的化学反应的标准摩尔焓变称为该物质的标准摩尔生成焓,用  $\Delta_f H_m^\ominus(T)$  表示,单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。稳定单质的  $\Delta_f H_m^\ominus(T) = 0$ 。

## 9. 熵和熵变

(1) 熵

① 熵的概念:熵是人们定义的一个热力学参数,作为体系混乱度的量度,用  $S$  表示。

② 摩尔熵:1 mol 某物质在温度  $T$  时的熵值,用  $S_m$  表示,单位为  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

③ 标准熵:在标准状态下,1 mol 某物质的规定熵称为该物质的标准摩尔规定熵。简称标准摩尔熵或标准熵,用  $S_m^\ominus(T)$  表示,单位为  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 熵变

① 熵变概念:系统状态发生变化时,终态的熵( $S_2$ )减去始态的熵( $S_1$ )称为系统的熵变( $\Delta S$ ),即

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

② 反应的标准摩尔熵变: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,用  $\Delta_r S_m^\ominus(T)$  表示,单位为  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

## 10. 吉布斯函数

(1) 吉布斯函数(亦称吉布斯自由能):在恒温恒压下,自发反应做有用功的能力,其定义式为



$$G = H - TS$$

(2) 标准摩尔生成吉布斯自由能: 在指定温度  $T$  时, 由参考态单质生成 1 mol 某物质  $B$  的反应标准吉布斯自由能变, 称为该物质的标准摩尔生成吉布斯自由能, 用  $\Delta_f H_m^\ominus(T)$  表示, 单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 反应的标准摩尔吉布斯自由能变: 当参与某一化学反应的所有相关物质都处于标准状态, 且反应进度为 1 mol 时, 该反应的吉布斯自由能变即称为反应的标准摩尔吉布斯自由能变, 用  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  表示, 单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

## 二、化学反应中的基本定律

### 1. 道尔顿分压定律

(1) 道尔顿分压定律: 混合气体的总压等于各组分的分压之和, 各组分(B)的分压是指该组分(B)与混合气体处于同温度同体积下单独产生的压力。其数学表达式为  $p = \sum_B p_B$  其中  $p$  为总压, 根

据理想气体状态方程  $p_B = \frac{n_B RT}{V}$ , 有

$$p = \sum_B p_B = \sum_B \frac{n_B RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_B n_B = \frac{nRT}{V}$$

### (2) 分压与总压的关系

恒温、恒容下, 组分气体 B 的分压( $p_B$ )与混合气体总压力( $p$ )之比等于相应的物质的量之比, 即

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n}$$

或

$$p_B = \frac{n_B}{n} \cdot p = x_B p$$

式中  $n_B/n$  称为气体组分 B 的物质的量分数, 常用  $x_B$  表示。

### 2. 质量守恒定律

在孤立体系中, 无论发生何种变化或过程, 体系的总质量始终保持不变。

根据此定律, 所有化学反应都可用化学反应计量方程式来表示, 其通式为

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

其中,  $\nu_B$  为物质 B 的化学计量数。

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

规定: 反应物的化学计量数为负, 生成物的为正。

### 3. 热力学第一定律(能量守恒定律)

能量既不能消灭, 也不能创造, 但可从一种形式转化为另一种形式, 也可以从一种物质传递到另一种物质, 在转化和传递过程中能量的总值保持不变。

其表达式: 当体系从状态 I (热力学能为  $U_1$ ) 变到状态 II ( $U_2$ ) 时, 体系中热力学能的变化量 ( $U = U_2 - U_1$ ) 必定等于体系与环境变换热( $Q$ ) 功( $W$ ) 量的总和:

$$\Delta U = Q + W$$

#### 4. 盖斯定律

一个化学反应无论是一步还是几步完成,它们的热效应是相同的,或者说,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。

#### 5. 热力学第二定律

有多种不同的表述,下面介绍两种:

(1) 开尔文(L. Kelvin)1852年提出:“不可能从单一热源取出热使之完全变为功,而不发生其他任何变化。”

(2) 克劳修斯(R. Clausius)1854年提出:“不可能把热从低温物体转到高温物体,而不引起其他变化。”

#### 6. 热力学第三定律

只介绍两种人们熟悉的表述:

(1) 在热力学温度 0 K 时,任何纯物质的完美晶体的熵值为零,记作  $S_0 = 0$ 。

(2) 不能用有限的手段把一个物体的温度降到绝对零度。

#### 7. 熵增原理

在孤立体系的任何自发过程中,体系的熵总是增加的,换句话说,在孤立体系中,自发过程总是朝着熵增大的方向进行。该原理的数学表达式为

$$\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0$$

### 三、常用的计算

#### 1. 标准摩尔焓变的计算

如果设想化学反应  $dD + eE = gG + hH$

根据盖斯定律:  $\sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) + \Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{产物})$

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

$$\begin{aligned} &= \{g\Delta_f H_m^\ominus(G) + h\Delta_f H_m^\ominus(H)\} - \{d\Delta_f H_m^\ominus(D) + e\Delta_f H_m^\ominus(E)\} \\ &= \sum_B \nu_B \cdot \Delta_f H_m^\ominus(B) \end{aligned}$$

#### 2. 反应的标准摩尔熵变计算

温度对熵值的影响不大,故可近似地认为:

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

对于反应  $dD + eE = gG + hH$ ,有

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= \sum S_m^\ominus(\text{产物}) - \sum S_m^\ominus(\text{反应物}) \\ &= \sum_B \nu_B \cdot S_m^\ominus(B) \end{aligned}$$

#### 3. 吉布斯自由能变的计算

对于反应  $dD + eE = gG + hH$ ,有

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(T) &= \sum \Delta_f G_m^\ominus(G) + \sum \Delta_f G_m^\ominus(T) \\ &= \sum_B \nu_B \cdot \Delta_f G_m^\ominus(B, T) \end{aligned}$$

## 4. 标准平衡常数计算

$$(1) \text{定义式: } K^{\ominus}(T) = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(T)}{RT}\right]$$

$$\text{或 } \ln K^{\ominus}(T) = -\Delta_r G_m^{\ominus}(T)/(RT)$$

其中,  $K^{\ominus}$  称为标准平衡常数。  $K^{\ominus}$  无量纲, 仅仅是温度的函数。

(2) 温度对  $K^{\ominus}$  的影响——范特霍夫等压方程

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霍夫等压方程来描述

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

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

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

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

## 5. 反应自发进行的判断依据

(1) 标准状态下, 不做非体积功条件下:

$\Delta_r G_m^{\ominus} < 0$ , 正向反应自发进行;

$\Delta_r G_m^{\ominus} = 0$ , 反应达到平衡状态;

$\Delta_r G_m^{\ominus} > 0$ , 逆向反应自发进行。

(2) 非标准状态下, 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;

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

$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = 0$ , 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  $\Delta_r G_m^{\ominus}$  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  $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$ , 再下结论。

## 6. 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, 所以环境熵变数值上等于体系进行的实际过程的热温熵而符号相反。

#### 四、影响化学平衡和反应速率的因素

##### 1. 影响化学平衡的因素

###### (1) 浓度(或气体分压)的影响

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

###### (2) 总压力的影响

改变总压力与改变总浓度本质上一样, 只改变  $J$ , 不改变  $K^{\ominus}$ , 导致平衡移动。

###### (3) 温度的影响

温度主要通过改变  $K^{\ominus}$  使得  $J \neq K^{\ominus}$ , 从而导致平衡移动。

##### 2. 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。

### 课后习题全解

#### 1. 热力学中的体系与环境的概念是什么?

答 体系: 把与周围的物质划分开来并作为研究对象的物质系统称为体系。

环境: 体系以外而与体系密切联系的其他部分称为环境。

#### 2. 广度性质和强度性质的概念是什么?

答 广度性质: 这类性质的量值与体积中物质的数量成正比, 且有加和性, 此性质为广度性质。

强度性质: 这类性质的量值取决于体系的自身特性, 与体系中物质的数量无关, 且不具有加和性。

#### 3. 什么叫做状态函数? 说明下列符号的意义?

$\Delta U$   $\Delta H$   $\Delta S$   $\Delta G$   $S_{\text{m}}^{\ominus}$   $\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(298 \text{ K})$   $\Delta_f S_{\text{m}}^{\ominus}(298 \text{ K})$   $\Delta_f G_{\text{m}}^{\ominus}(298 \text{ K})$   $\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(T)$   $\Delta_f S_{\text{m}}^{\ominus}(T)$   $\Delta_f G_{\text{m}}^{\ominus}(T)$

答 状态函数; 体系的性质和状态之间存在着——对应的关系, 实际上, 体系的每一种理化性质都是体系状态的状态函数。

$\Delta U$ : 热力学能的变化量。

$\Delta H$ : 体系的焓变。

$\Delta S$ : 熵增量。

$\Delta G$ : 吉布斯自由能变。

$S_m^\ominus$ : 标准熵。

$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K})$ : 298 K 时, 物质的标准摩尔生成焓。

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

$\Delta_f G_m^\ominus(298\text{ K})$ : 在 298 K 时, 某物质的标准摩尔生成吉布斯自由能。

$\Delta_r H_m^\ominus(T)$ : 在温度  $T$  时, 某化学反应的标准摩尔生成焓变。

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

$\Delta_r G_m^\ominus(T)$ : 在温度  $T$  时, 某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 在一定条件下不需任何外力作用就能自动进行的反应叫做自发反应。

5. 什么叫盖斯定律? 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, 它们的热效应是相同, 或者说, 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。

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

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

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

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, 反应正向进行;

$\Delta_r G_m(T) = 0$  时, 平衡状态;

$\Delta_r G_m(T) > 0$  时, 反应逆向进行。

7.  $\Delta_r G_m^\ominus$  和平衡常数的关系如何?

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

8. 化学反应的速率应如何表示?

答 对于一般的化学反应:  $dD + eE \rightleftharpoons gG + hH$ , 反应速率  $v$  一般表达式为

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

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, 各反应物浓度的指数之和。

10. 什么叫质量作用定律, 其适用范围是什么?

答 在一定温度下, 对某一基元反应而言, 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, 这个结论称为质量作用定律。

适用范围: 只适用于基元反应, 但对于复杂反应, 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 ①浓度:在一定温度下,增加反应物浓度可以加快反应速率。

②温度:温度升高,速率加快。

③催化剂:正催化剂提高反应速率,负催化剂减慢反应速率。

④不同相的接触界面大小和连续相内部的扩散作用(只适于多相反应系统)。

## 12. 什么叫化学平衡,化学平衡的特征有哪些?

答 在恒温恒压且不做有用功时,系统达到热力学平衡状态,称为化学平衡。

特征:(1)化学平衡是一种动态平衡;

(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。

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化时,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 绝大多数化学反应速率总是随温度的升高而加快的。

随着温度的升高,任何反应体系中分子的动能随着增大,同一体系中会出现更多的活化分子,活化分子的绝对数量增多了,所以反应速率加快。

## 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 298 K 下 2.00 mol 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  $\Delta U$ 。(水的体积比水蒸气小得多,计算时可忽略不计。)

分析 掌握  $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K})$  和  $\Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K})$  的计算依据  $\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{产物}) - \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物})$  和  $\Delta_r S_m^\ominus = \sum \Delta_f S_m^\ominus(\text{产物}) - \sum S_m^\ominus(\text{反应物})$ , 用热力学第一定律  $\Delta U = Q + W$  求  $\Delta U$ 。其中  $Q$  根据  $\Delta_r H^\ominus$  求解即  $Q = \Delta_r H_m^\ominus$ , 体积功  $W$  由  $W = p \cdot \Delta V$  求得。

解 (1)  $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$

$$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -286.83 \quad -241.82$$

$$S_m^\ominus(298\text{ K}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 69.91 \quad 188.83$$

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

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

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

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

所以吸收的热量为

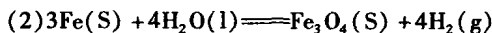
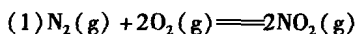
$$Q = \Delta_r H_m^\ominus = 88.02 \text{ kJ}$$

体系做的功  $W$  为

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

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

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



分析 考查  $\Delta_r H_m^\ominus$  (298 K) 和  $\Delta_r S_m^\ominus$  (298 K) 的计算, 计算依据同上题分析。

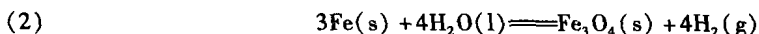


$$\Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 0 \quad 0 \quad 33.2$$

$$S_m^\ominus (298 \text{ K}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 191.6 \quad 205.14 \quad 240.1$$

$$\text{所以 } \Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K}) = (2 \times 33.2 - 0 - 2 \times 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 66.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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



$$\Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 0 \quad -285.83 \quad -1118.4 \quad 0$$

$$S_m^\ominus (298 \text{ K}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 27.3 \quad 69.91 \quad 146.4 \quad 130.68$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K}) &= [0 + (-1118.4) - 4 \times (-285.83) - 0 \times 3] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 24.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

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

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

解



$$\Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K}) \quad -824.2 \quad 0 \quad 0 \quad \frac{\Delta_r H_m^\ominus - 2 \times 824.2}{3}$$

$$= -393.51$$

$$S_m^\ominus (298 \text{ K}) \quad 87.4 \quad 5.74 \quad 27.3 \quad 213.8$$

$$\Delta_r G_m^\ominus \quad -742.2 \quad 0 \quad 0 \quad \frac{301.32 - 2 \times 742.2}{3}$$

$$= -394.36$$

19. 已知葡萄糖的  $\Delta_f G_m^\ominus(298\text{ K})$  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。

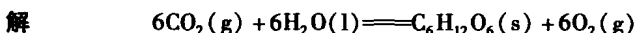


分析 利用化学反应的自发性判据。即非标准状态下, 温度为  $T$ 、系统不做非体积功时:

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

$\Delta_r G_m^\ominus(T) > 0$ , 反应非自发进行;

$\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0$ , 反应达到平衡状态。



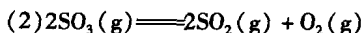
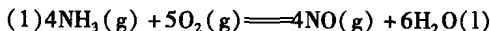
$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) \quad -394.36 \quad -237.18 \quad 902.9 \quad 0$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) &= 6 \times 0 + 902.9 - 6 \times (-237.18) - 6 \times (-394.36) \\ &= 4692.14\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

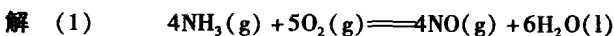
因为 
$$\Delta_r G_m^\ominus > 0$$

所以反应不能自发进行。

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:



分析 利用化学反应的自发性判据, 具体分析同上题。

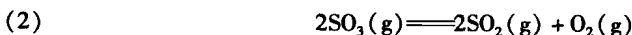


$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) \quad -16.4 \quad 0 \quad 86.57 \quad -237.18$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) &= 4 \times 86.57 + 6 \times (-237.18) - 5 \times 0 - 4 \times (-16.4) \\ &= -1011.2 \end{aligned}$$

因为 
$$\Delta_r G_m^\ominus < 0$$

所以反应能自发进行。



$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) \quad -371.1 \quad -300.19 \quad 0$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) &= 0 + 2 \times (-300.19) - 2 \times (-371.1) \\ &= 141.02\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因为 
$$\Delta_r G_m^\ominus > 0$$

所以反应不能自发进行。

21. 试求反应  $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的下列物理量:

(1) 在  $298\text{ K}$ ,  $100\text{ kPa}$  下的  $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K})$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K})$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K})$ ;

(2) 在  $1123\text{ K}$ ,  $100\text{ kPa}$  下的  $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K})$  和  $K^\ominus(298\text{ K})$ ;

(3) 在  $100\text{ kPa}$  压力下 (即  $p_{\text{CO}_2} = 100\text{ kPa}$ ) 进行分解的最低温度。

已知:  $\text{MgCO}_3(\text{s})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K}) = -1111.88\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $S_m^\ominus(298\text{ K}) = 65.6\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

分析 先运用公式  $\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{产物}) - \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物})$  和  $\Delta_r G_m^\ominus = \sum S_m^\ominus(\text{产物}) - \sum S_m^\ominus(\text{反应物})$ , 再由公式  $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K})$  求温度  $T$  时的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ , 然后利



用  $\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus(T)$ , 求出  $K^\ominus(T)$ 。当  $\Delta_r G_m^\ominus(T) < 0$  时, 求出最低温度  $T$ 。

解 (1)  $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -1111.88 \quad -601.6 \quad -393.51$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -1028.28 \quad -569.3 \quad -394.36$$

$$S_m^\ominus(298 \text{ K}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 65.6 \quad 27.0 \quad 213.8$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= [(-395.51) + (-601.6) - (-1111.88)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 116.77 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = (213.8 + 27.0 - 65.6) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 175.2 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) &= [(-394.36) + (-569.3) - (-1028.28)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 64.62 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \text{ 因为 } \Delta_r G_m^\ominus(1123 \text{ K}) &= (116.77 - 1123 \times 175.2 \times 10^{-3}) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -79.98 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus$$

$$\text{即} \quad -79.98 \times 10^3 = 8.314 \times 1123 \ln K^\ominus$$

$$\text{所以} \quad K^\ominus(1123 \text{ K}) = 5.25 \times 10^3$$

(3) 要使上述反应在 100 kPa 的压力下进行分解, 必须使  $\Delta_r G_m^\ominus(T) < 0$ , 即

$$T > T_{\text{转}} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{\Delta_r S_m^\ominus(T)} \approx \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})}{\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})} = \left( \frac{116.77 \times 10^3}{175.2} \right) \text{K} = 666.5 \text{K}$$

22. 已知反应  $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCl}(\text{g})$

在 298 K 时,  $K^\ominus(298 \text{ K}) = 5.0 \times 10^{16}$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -92.31 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求在 500 K 时的标准平衡常数  $K^\ominus(500 \text{ K})$ 。

分析 利用  $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = -RT \ln K^\ominus(T)$ , 将  $T = 298 \text{ K}$  和  $T = 500 \text{ K}$  代入上式得到两个方程, 联立两个方程求解。

$$\text{解 } \Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = -RT \ln K^\ominus(T)$$

当  $T = 298 \text{ K}$  时

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - 298\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= -R \times 298 \times \ln K^\ominus(298 \text{ K}) \end{aligned} \quad (1)$$

当  $T = 500 \text{ K}$  时

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(500 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - 500\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= -R \times 500 \times \ln K^\ominus(500 \text{ K}) \end{aligned} \quad (2)$$

联立①、②式得

$$\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = 993 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, K^\ominus(500 \text{ K}) = 1.45 \times 10^{10}$$

即在 500 K 时的标准平衡常数  $K^\ominus(500 \text{ K})$  为  $1.45 \times 10^{10}$ 。

23. 若将反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  均看作与温度无关, 且设反应时各物质的分压皆为 100 kPa, 试计算该反应能自发进行的温度条件。