

• 高等学校教学用书 •

大学化学学习指导

李光禄 桑晓光 主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

内 容 提 要

本书是无机化学和普通化学课程的学习指导书。

全书内容包括知识要点、例题分析、习题、习题答案；东北大学近年考试试题及答案（包括近年无机化学和普通化学考试真题，考研试题选编）；附录（化学常用的数据表）。全书内容丰富，概念清晰，便于自学。

本书适用于高等学校化学、生物、材料、环境、冶金等工科专业的教师和学生参考及使用，以及用于考研辅导。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学学习指导/李光禄, 桑晓光主编. —北京: 冶金工业出版社, 2011. 8

高等学校教学用书

ISBN 978-7-5024-5689-4

I. ①大… II. ①李… ②桑… III. ①化学—高等学校—
教学参考资料 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 154654 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 王之光 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5689-4

北京印刷一厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2011 年 8 月第 1 版, 2011 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 11.25 印张; 269 千字; 173 页

19.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

编写说明

无机化学和普通化学是高等学校理工科基础教育的重要组成部分，是素质教育、创新人才培养中必不可少的一门基础课程。在2005年，东北大学化学系无机化学教研组按照新的教学大纲编写了《大学化学》教材，用于无机化学和普通化学课程教学，并于2010年修订第2版。教学实践中发现，由于教材中理论内容的精简和课堂教学学时压缩，学生在理解原理、掌握知识和解答习题等方面遇到诸多困难。为了便于学生学习和掌握基本理论和基本知识，提高解决问题的能力，我们编写了与《大学化学》教材配套的《大学化学学习指导》，作为无机化学和普通化学课程辅助教学参考书。

本书编写特点：(1) 对各章重点理论和知识作了详尽的归纳和总结，便于学生对各章的内容、深度有全面的了解；(2) 通过不同典型例题的剖析和解答，使学生能够做到举一反三，提高分析和解决问题的能力；(3) 学生在学习了各章基本原理、基本知识后，通过习题进行自我检查。各章习题覆盖面广、题量大，使所学知识更加系统化。

参加本书编写的有：李光禄（第4章）、桑晓光（第2章）、王林山（第5章）、王毅（第3章）、徐君莉（第1章）、王锦霞（第6、7章）。全书由李光禄和桑晓光统稿。

本书是教研组全体教师多年教学经验的结晶，编写中得到孙挺、牛盾、张霞等同事的大力支持。在此一并表示诚挚的谢意！

书中难免存在不妥与疏漏之处，恳请读者批评指正。

编者

2011年6月于沈阳南湖

目 录

第1章 化学反应的基本规律	1
第2章 溶液与离子反应	19
第3章 电化学	38
第4章 原子结构	56
第5章 单质与无机化合物	73
第6、7章习题	88
习题答案	103
东北大学近年考试试题及答案	113
期末考试《普通化学》试题及答案	113
期末考试《无机化学》试题及答案	125
攻读硕士学位研究生复试试题及答案	135
附录 化学常用数据表	153
附表1 常用物理常数	153
附表2 标准生成焓、标准生成吉布斯函数和标准熵	153
附表3 弱电解质在水溶液中的解离常数	165
附表4 难溶电解质溶度积常数	166
附表5 标准电极电势	168
附表6 配合物的稳定常数	172

第1章 化学反应的基本规律

知 识 要 点

一、基本知识

1. 系统、环境和相

系统：被研究的对象。

环境：系统以外与系统相联系的部分。

按系统与环境之间物质和能量的交换情况，可将系统分为：

(1) 孤立系统：系统与环境之间既无能量交换，又无物质交换。

(2) 封闭系统：系统与环境之间有能量交换，无物质交换。

(3) 敞开系统：系统与环境之间既有能量交换，又有物质交换。

相：系统中物理和化学性质均匀一致的部分。相与相之间有明显的界面。

2. 状态和状态函数

状态：系统的状态是由系统的物理性质与化学性质所确定的系统的存在形式。

状态函数：用来描述系统状态的性质（指系统的宏观性质）。

状态函数具有单值性，系统状态一定，状态函数一定。且状态函数的改变量只与系统始态和终态有关，而与变化的具体途径无关。

3. 内能、热和功

内能：系统内部所包含的一切形式能量的总和称为内能，符号为 U 。内能是状态函数，且只与温度有关，在一定温度时，内能是一定值。

热：由于温差引起的能量传递形式，符号为 Q 。

功：除热以外其他形式交换的能量统称为功，符号为 W 。

热力学规定：

系统从环境吸热， Q 为正值；系统对环境放热， 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。

热和功不是状态函数。

4. 焓、焓变和化学反应热效应

焓 (H)：热力学规定 $H=U+pV$ ，焓是状态函数，只与温度有关。

焓变 (ΔH)： $\Delta H=H_2-H_1=\Delta U-\Delta(pV)$ ，指系统变化前后焓的差值。

恒压反应热 (Q_p)：反应在恒压条件下进行且只做体积功时，所产生的热效应。恒压反应热在数值上等于焓变 (ΔH)， $Q_p=\Delta H$ 。

标准摩尔生成焓 ($\Delta H_f^\ominus$): 在标准态下, 由元素的最稳定单质生成 1mol 纯物质时, 反应的焓变称为该物质的标准摩尔生成焓。单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

规定: 标准态下, 稳定单质的标准摩尔生成焓为 0。

化学反应标准摩尔焓变 ($\Delta H^\ominus$) 的计算: 对于任意的化学反应

$$\Delta H^\ominus = \sum \nu_{\text{生成物}} \Delta H_f^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_{\text{反应物}} \Delta H_f^\ominus (\text{反应物}) \quad (1-1)$$

5. 书写热化学反应方程式的注意事项

(1) 注明物质的聚集状态。

(2) 注明反应条件 (如不注明, 则认为是 100kPa, 298.15K)。

(3) 要配平方程式。同一反应, 配平式不同, 热效应不同。可以用代数式进行运算。

6. 熵、熵变

熵: 是衡量系统内微观粒子混乱度或无序度的物理量。符号: S 。系统的混乱度愈大, 其熵值愈大; 反之, 熵值愈小。熵是状态函数。

热力学第三定律规定: 0K 时, 任何纯净的完美晶体的熵值为零。

标准摩尔熵: 在标准状态下, 1mol 某物质的熵值称为该物质的标准摩尔熵 ($S^\ominus$), 单位为: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

化学反应标准熵变 ($\Delta S^\ominus$) 的计算式为

$$\Delta S^\ominus = \sum \nu_{\text{生成物}} S^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_{\text{反应物}} S^\ominus (\text{反应物}) \quad (1-2)$$

7. 吉布斯函数、吉布斯函数变和标准生成吉布斯函数

吉布斯函数 (G): 定义 $G \equiv H - TS$

吉布斯函数变 (ΔG):

$$\text{在恒温恒压条件下} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-3)$$

$$\text{在标准状态时} \quad \Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (1-4)$$

标准生成吉布斯函数 ($\Delta G_f^\ominus$): 在标准状态下, 由稳定单质生成 1mol 纯物质时的标准吉布斯函数变称为该物质的标准摩尔生成吉布斯函数, 简称标准生成吉布斯函数。

规定: 在标准状态下, 稳定单质的标准生成吉布斯函数为 0。

化学反应标准吉布斯函数 ($\Delta G^\ominus$) 的计算式为

$$\Delta G^\ominus = \sum \nu_{\text{生成物}} \Delta G_f^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_{\text{反应物}} \Delta G_f^\ominus (\text{反应物}) \quad (1-5)$$

8. 化学反应速率

单位时间内反应物或生成物浓度的变化值称为化学反应速率。

符号: v , 一般情况下, 单位为: $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

化学反应速率包括平均速率、瞬时速率、比速率。

化学反应速率的数学表达式:

$$v = \frac{1}{\gamma} \times \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1-6)$$

基元反应: 反应物分子一步直接转化为产物分子的反应, 也称简单反应。

反应速率常数 (k): 反应物的浓度为单位浓度时的反应速率。其单位随反应级数的不

同而不同。

二、基本理论

1. 热力学第一定律（能量守恒定律）

能量有不同的表现形式，可以从一种形式转化为另一种形式，可以从一个物体传递给另一个物体，在转化和传递过程中能量的总和不变。

系统内能的变化值等于系统从环境吸收的热量加上环境对系统做的功。

数学表达式
$$\Delta U = Q + W \quad (1-7)$$

2. 盖斯定律

化学反应的热效应，只与反应的始态、终态有关，而与反应过程无关。或者说，一个化学反应，不论是一步完成还是分几步完成的，其反应热效应总是相同的。

3. 化学反应自发性的判据

对于可逆化学反应，

$$\begin{cases} \Delta G < 0 & \text{反应自发进行} \\ \Delta G = 0 & \text{反应系统处于平衡状态} \\ \Delta G > 0 & \text{反应非自发进行, 逆向反应可自发进行} \end{cases} \quad (1-8)$$

4. 化学反应等温方程式

在恒温恒压条件下，反应的吉布斯函数变化为

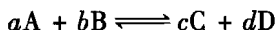
$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln J \quad (J \text{ 为反应商}) \quad (1-9)$$

5. 化学平衡、标准平衡常数及其计算

化学平衡：可逆反应在一定条件下，正向反应与逆向反应的反应速率相等，系统所处的状态称为化学平衡状态，简称化学平衡。

化学平衡特点：(1) 正向反应与逆向反应的反应速率相等；(2) 系统中各种物质的量不再随时间而改变；(3) 有相应的平衡常数；(4) 是暂时的、动态平衡。

化学标准平衡常数：对于可逆反应



其标准平衡常数 $K^\ominus = \frac{\text{各生成物的相对浓度或相对分压的乘积}}{\text{各反应物的相对浓度或相对分压的乘积}}$

式中，各物种以相应的计量系数为指数。

例如对于溶液反应
$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{c(C)}{c^\ominus}\right)^c \cdot \left(\frac{c(D)}{c^\ominus}\right)^d}{\left(\frac{c(A)}{c^\ominus}\right)^a \cdot \left(\frac{c(B)}{c^\ominus}\right)^b}$$

有关标准平衡常数的几点说明：(1) 标准平衡常数可以衡量反应进行的程度；(2) 标准平衡常数表示式中各物种的浓度或压力指平衡时的相对浓度或相对压力；(3) 标准平衡常数与反应物的浓度和分压无关，只是温度的函数；(4) 标准平衡常数的数值与计量方程的书写形式有关；(5) 平衡常数表示式中不写出液体及固体纯物种的浓度或压力；(6) 标

准平衡常数没有单位。

根据热力学等温方程（式 1-9），当反应达平衡时， $\Delta G = 0$ ， $J = K^\ominus$ ，则有

$$\lg K^\ominus = - \frac{\Delta G^\ominus}{2.303RT} \tag{1-10}$$

将式（1-4）代入式（1-10），得

$$\lg K^\ominus = - \frac{\Delta H^\ominus}{2.303RT} + \frac{\Delta S^\ominus}{2.303R} \tag{1-11}$$

不同温度时，标准平衡常数与反应焓变和温度的关系为

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \tag{1-12}$$

气体分压定律：

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i + \cdots + p_{n-1} + p_n = \sum_{i=1}^n p_i \tag{1-13}$$

$$p_i = x_i p_{\text{总}} \tag{1-14}$$

式中， x_i 为气体 i 的物质的量分数。

化学平衡移动原理：改变化学平衡的条件，平衡就向减弱此改变的方向移动。外界条件的变化对化学反应速率及化学平衡的影响规律见下表。

反应速率及化学平衡的影响因素

条件改变	反应速率	速率常数	化学平衡	平衡常数
恒温、恒压下，增加反应物浓度	加快	不变	向生成产物的方向移动	不变
恒温下，增加气体反应的压力	加快	不变	向气体分子数目减小的方向移动	不变
恒压，浓度一定时，升高温度	加快	增加	向吸热方向移动	改变
恒温、恒压，浓度一定，加入催化剂	加快	改变	不移动	不变

6. 化学反应速率方程及理论

（1）反应速率方程式

对于反应 $aA + bB = dD + eE$ ，其反应速率与反应物的关系为

$$v = k \cdot c^x(A) \cdot c^y(B) \tag{1-15}$$

式中， x 、 y 分别为 A、B 物质的反应级数； $(x+y)$ 为反应的总级数； k 为反应速率常数。

对于简单反应， $x=a$ ， $y=b$ ；否则， x 、 y 的值必须由实验来确定。

式（1-15）也是浓度对反应速率的影响关系式。

（2）温度对反应速率的影响

1) Van't Hoff 规则：当温度每升高 10K 时，一般化学反应速率大约增加 2~4 倍。

2) Arrhenius 公式：

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{1-16}$$

式中， A 为指前因子； E_a 为反应的活化能。

3) 温度变化时，反应速率常数的变化由式（1-17）确定

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (1-17)$$

(3) 催化剂对反应速率的影响。催化剂改变反应的历程，因而能改变反应的活化能。正催化剂能加快反应速率，缩短反应时间，但对化学平衡无影响。

例题分析

例 1-1 当温度从 25℃ 升高到 35℃ 时，某反应的速率提高了 1.2 倍。其他条件不变，当温度从 300℃ 升高到 310℃ 时，该反应速率提高多少倍？

【解题思路】 其他条件相同时，反应速率的比值等于速率常数的比值。第一步，根据式 (1-17)，利用 35℃ 和 25℃ 时速率常数的比值，计算出反应的活化能。第二步，同样根据式 (1-17)，计算出 310℃ 和 300℃ 时速率常数的比值。

解 (1) 25℃ 升高到 35℃ 时， $k_2/k_1 = 2.2$

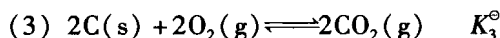
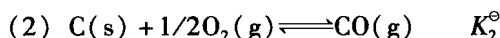
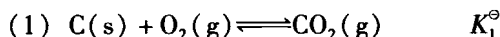
$$\begin{aligned} \text{依式(1-17)} \quad \ln 2.2 &= \frac{E_a}{R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} = \frac{E_a}{8.314} \times \frac{308 - 298}{298 \times 308} \\ E_a &= 60.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 300℃ 升高到 310℃ 时，

$$\begin{aligned} \ln \frac{k_2}{k_1} &= \frac{60.2 \times 10^3}{8.314} \times \frac{583 - 573}{573 \times 583} = 0.22 \\ \frac{k_2}{k_1} &= 1.25 \end{aligned}$$

反应速率提高了 0.25 倍。

例 1-2 写出下列反应的平衡常数 $K^\ominus$ 的表达式，并比较它们的关系。



【解题思路】 由化学反应方程式可直接写出 $K^\ominus$ 的表达式，从而比较各自形式可找出关系。另外，(1)、(3) 反应体系一样，所不同的是二者计量系数不同，从而其 $K^\ominus$ 值应不同。

$$\text{解 (1) 式的 } K_1^\ominus \text{ 表达式为 } K_1^\ominus = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} \right)} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{O}_2}}$$

$$(2) \text{ 式的 } K_2^\ominus \text{ 表达式为 } K_2^\ominus = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^\ominus} \right)}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2}} = \frac{p_{\text{CO}}}{(p_{\text{O}_2})^{1/2} (p^\ominus)^{1/2}}$$

$$(3) \text{ 式的 } K_3^\ominus \text{ 表达式为 } K_3^\ominus = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)^2} = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{O}_2}}\right)^2$$

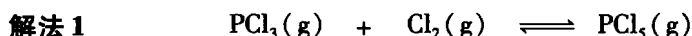
由 (1)、(3) 可得: $K_3^\ominus = (K_1^\ominus)^2$; $K_2^\ominus$ 与 $K_1^\ominus$ 、 $K_3^\ominus$ 没有关系。

例 1-3 在容积为 5.00dm^3 的容器中装有 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$, 已知 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的物质的量比为 $1:1$, 在 250°C , 反应: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$ 达到平衡时, $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的分压为 100kPa , 该反应的 $K^\ominus$ 为 0.57 。试求起始装入容器中的 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的物质的量。

【解题思路】 从题中可知 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 起始时物质的量相等, 由反应式可看出反应中消耗的物质的量相同, 所以, 达到平衡时剩余的物质的量也应相同。在恒温、恒容条件下, 其分压必然相同。

由于平衡时 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的分压和 $K^\ominus$ 已知, 即可求得平衡时 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的分压, 然后, 根据分压定义式 $p_i = \frac{n_i RT}{V}$ 可求平衡时 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 和 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 物质的量, 进而求得起始时 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的物质的量。

另外, 也可设 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的起始分压为 p' , 平衡时 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的分压已知, 在恒温、恒容条件下, 依据化学反应方程式得出, 平衡时 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的分压为 $p' - p_{\text{PCl}_5}$ 。由此, 根据 $K^\ominus$ 值求出 p' , 进一步求得 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的起始时物质的量。



平衡时分压/kPa p p 100

$p_i/p^\ominus$ $\frac{p}{100}$ $\frac{p}{100}$ 1

$$K^\ominus = \frac{1}{\left(\frac{p}{100}\right)^2} = 0.57$$

$$p = 132\text{kPa}$$

起始分压为 232kPa 。

$$n_{\text{Cl}_2, \text{起始}} = n_{\text{PCl}_3, \text{起始}} = \frac{p'V}{RT} = \frac{232 \times 10^3 \times 5.00 \times 10^{-3}}{8.314 \times 523} = 0.267\text{mol}$$



$t=0$, 分压/kPa p' p' 0

$\Delta p/\text{kPa}$ -100 -100 100

$t=\infty$, 分压/kPa $p'-100$ $p'-100$ 100

$p_i/p^\ominus$ $\frac{p'}{100} - 1$ $\frac{p'}{100} - 1$ 1

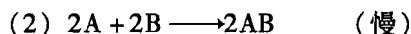
则

$$K^\ominus = \frac{1}{\left(\frac{p'}{100} - 1\right)^2} = 0.57$$

$$p' = 232 \text{ kPa}$$

$$n_{\text{Cl}_2, \text{起始}} = n_{\text{PCl}_3, \text{起始}} = \frac{p'V}{RT} = \frac{232 \times 10^3 \times 5.00 \times 10^{-3}}{8.314 \times 523} = 0.267 \text{ mol}$$

例 1-4 已知一定温度下, $\text{A}_2 + 2\text{B} \rightarrow 2\text{AB}$ 分如下两步完成反应:



问: (1) 总反应的反应速率方程式如何? (2) 为几级反应? (3) k 的单位是什么?
(4) 若 $c(\text{A}) = 0.01 \text{ mol/dm}^3$, $c(\text{B}) = 0.005 \text{ mol/dm}^3$, 反应速率为多少?

[解题思路] 例题给的两步基元反应中, 慢的一步为总反应的速率控制步骤, 其速率方程式就是总反应的速率方程式, 所以根据质量作用定律即可写出总反应的速率方程式, 其余问题迎刃而解。

解 (1) 总反应速率方程式为 $v = k \cdot c^2(\text{A}) \cdot c^2(\text{B})$

(2) 总反应级数: $2 + 2 = 4$

(3) 速率常数 k 的单位为: $\text{mol}^{-3} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

(4) $v = k \times 0.01^2 \times 0.005^2 = 2.0 \times 10^9 k (\text{mol}^4 \cdot \text{dm}^{-12})$

例 1-5 已知:

物 质	$\Delta H_{\text{f}, 298}^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{f}, 298}^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
CO	-110.5	-137.3
CO ₂	-393.5	-394.3

(1) 计算反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 在 298K 和 100kPa 时的恒压反应热。

(2) 在 298K、标准状态下, 上述反应能否自发地从左向右进行?

(3) 计算该反应在标准状态下自发进行的温度。

[解题思路] (1) 利用式 (1-1) 可求 $\Delta H_{298}^\ominus$, 即为恒压反应热。(2) 利用式 (1-5) 可求 $\Delta G^\ominus$, 并判断反应方向。(3) 利用反应在 298K 时的 $\Delta H_{298}^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$ 和式 (1-4), 求出反应的 $\Delta S_{298}^\ominus$, 再根据 $\Delta G_T^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus < 0$, 计算反应自发进行的温度。

$$\begin{aligned} \text{解 (1)} \quad Q_p &= \Delta H_{298}^\ominus = \sum \nu_{\text{生成物}} \Delta H_{\text{f}}^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_{\text{反应物}} \Delta H_{\text{f}}^\ominus (\text{反应物}) \\ &= 2 \Delta H_{\text{f}, \text{CO}}^\ominus - \Delta H_{\text{f}, \text{CO}_2}^\ominus \\ &= 2 \times (-110.5) - (-393.5) \\ &= 172.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) $\Delta G_{298}^\ominus = \sum \nu_{\text{生成物}} \Delta G_{\text{f}}^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_{\text{反应物}} \Delta G_{\text{f}}^\ominus (\text{反应物}) = 119.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, 所以反应不能从左向右自发地进行。

(3) 298K 时, $119.7 = 172.5 - 298 \times \Delta S^\ominus$

$$\Delta S^\ominus = +177.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

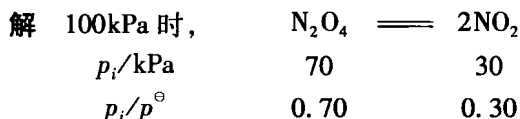
$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = 172.5 \times 10^3 - T \times 177.2 < 0$$

$$T > 973 \text{ K}$$

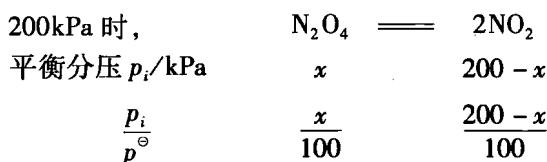
在标准状态下, 当温度高于 973K (700℃) 时, 反应自发进行。

例 1-6 在 25℃、系统压力 100kPa 条件下, 反应 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 达平衡时, N_2O_4 与 NO_2 的分压之比是 7 : 3。当温度不变, 系统压力为 200kPa 达平衡时, N_2O_4 分压是多少?

【解题思路】 根据 100kPa 条件下平衡时的分压之比, 可以求得组分的分压, 进而求得平衡常数。改变系统压力时, 温度不变, 则平衡常数不变。由于系统只有两个组分, 设其中一个组分的分压为 x , 则另一组分的分压为 $200\text{kPa} - x$ 。根据平衡常数与分压的关系式, 可以求出组分的分压。



$$K^\ominus = \frac{0.30^2}{0.70} = 0.13$$



$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{200 - x}{100}\right)^2}{\frac{x}{100}} = 0.13$$

$$x = 155\text{kPa}$$

N_2O_4 的分压为 155kPa, NO_2 的分压为 45kPa。

第 1 章习题

一、选择题

1. 混合气体中, 以体积计, 含有 78% N_2 , 21% O_2 和 1% $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 测得其总压为 $9.00 \times 10^4 \text{Pa}$, 则 ()。

A $p(\text{O}_2) = 2.1 \times 10^4 \text{Pa}$
B $p(\text{O}_2) = 1.89 \times 10^4 \text{Pa}$

C $\text{O}_2 : \text{N}_2$ 分子数比为 78 : 21
D $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) : \text{O}_2$ 物质的量之比为 4 : 112
2. 当温度低于 500K 时, 反应 $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ 的反应机理可能为:

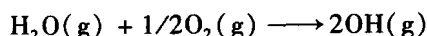
$\text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \quad (1) \text{ (慢)}$
 $\text{NO}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad (2) \text{ (快)}$

 试确定总反应的速率方程为 ()。

A $v = kc(\text{NO}_2)c(\text{NO}_2) = kc^2(\text{NO}_2)$
B $v = kc(\text{NO}_3)c(\text{CO})$

C $v = kc(\text{NO}_2)c(\text{NO}_3)c(\text{CO})$
D $v = kc(\text{NO})c(\text{NO}_2)c(\text{CO}_2)$

3. 大气中的一个重要反应



在 500K 时, $\Delta H^\circ = 72\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_a = 77\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由两个羟基自由基变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 的活化能是 ()。

A $5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B $-5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C $149\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D $-149\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. 对于反应 A 和 B, $\Delta G(\text{A}) < \Delta G(\text{B})$, 则 A 和 B 反应速率的关系为 ()。

A B 反应速率必大于 A 反应的速率

B A 反应速率必大于 B 反应的速率

C A 反应和 B 反应的速率必相等

D 不能确定

5. 如果 A 反应的速率大于 B 反应的速率, 则它们反应的热效应关系正确的是 ()。

A $\Delta H^\circ(\text{A}) = \Delta H^\circ(\text{B})$

B $\Delta H^\circ(\text{A}) > \Delta H^\circ(\text{B})$

C $\Delta H^\circ(\text{A}) < \Delta H^\circ(\text{B})$

D 不能确定

6. 在恒温、恒容条件下, 混合气体中某个组分的物质的量分数与其分压和总压之比在数值上的关系是 ()。

A 成正比

B 相等的

C 成反比

D 无法确定

7. 下面关于基元反应的说法正确的是 ()。

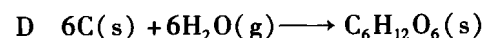
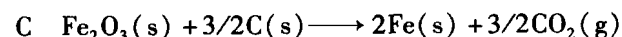
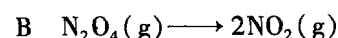
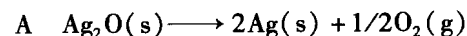
A 基元反应的逆反应也是基元反应

B 总反应级数等于计量系数之和

C 根据碰撞理论, 单分子反应不可能是基元反应

D 反应级数可以是分数

8. 25℃、标准态时, 下列反应均为非自发反应, 其中在高温时仍为非自发的是 ()。



9. 下面关于反应速率方程表达式说法正确的是 ()。

A 速率方程式中的指数之和即为反应的级数

B 速率方程式中指数出现分数的反应肯定不是基元反应

C 速率方程式中浓度的指数与反应方程式计量系数相符的反应必为基元反应

D 速率方程式表示的是平均速率

10. 在标准态时, 某反应 $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightarrow c\text{C}(\text{g})$, 在任意温度下均能自发进行, 则该反应的 ()。

A $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$

B $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$

C $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$

D $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ < 0$

11. 若反应 $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ 的活化能为 $54.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H = -27.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该反应的逆反应的活化能为 () $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

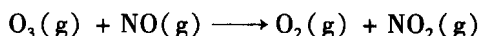
A 81.7

B 26.3

C 54.0

D 27.7

12. 下列关于催化剂说法正确的是 ()。
- A 不能改变反应的 ΔG , ΔS , 可改变反应的 ΔH , ΔU
 B 不能改变反应的 ΔG , 可改变反应的 ΔH , ΔS , ΔU
 C 不能改变反应的 ΔH , ΔS , ΔU , 可改变反应的 ΔG
 D 不能改变反应的 ΔH , ΔS , ΔU , ΔG
13. 已知反应 $2A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + D(g)$ 的 $\Delta H_f^\circ < 0$, 为使 A 达到最大转化率, 需采取的措施是 ()。
- A 高温、高压 B 高温、低压 C 低温、低压 D 低温、高压
14. 有三个反应 a, b, c, 其活化能分别为: $320\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $80\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当温度升高时, 以上反应速度增加倍数的大小顺序是 ()。
- A $a > c > b$ B $a > b > c$
 C $b > c > a$ D $c > b > a$
15. 在 25°C , 100kPa 时,



反应的 $E_{a,\text{正}} = 10.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ = -193.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则逆反应的 $E_{a,\text{逆}}$ 为 () $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- A 183.1 B 204.5 C 193.8 D 10.7
16. 已知 $2A(g) + B(g) \rightarrow 2C(g)$ 为基元反应, 则 $v_A : v_B : v_C$ 为 ()。
- A $1 : 2 : 1$ B $1 : 1 : 1$ C $2 : 1 : 2$ D $2 : 1 : 1$
17. 已知反应 $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ 的 $\Delta H < 0$, 升高温度, 将导致平衡向 ()。
- A 左移动 B 右移动 C 不移动 D 无法确定
18. 根据化学反应速率的表达式, 反应速率与反应物浓度无关的是 () 反应。
- A 零级 B 一级 C 二级 D 三级
19. 已知反应 $A + B \rightarrow C + D$ 的 $k_{\text{正}} = 5.01$, 则该反应的 $k_{\text{逆}}$ ()。
- A > 5.01 B < 5.01 C -5.01 D 不能确定
20. $A + 2B \rightarrow C$ 为基元反应, 其速率常数为 k , 当反应在某一时刻 (以 s 计), A 的浓度为 $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, B 的浓度为 $3\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则反应速率为 () $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
- A $18k$ B $36k$ C $6k$ D $12k$
21. 已知反应 $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{NO}_2(g)$ 是一个基元反应, 则 v_{NO} 等于 ()。
- A v_{O_2} B $1/2v_{\text{O}_2}$ C $2v_{\text{O}_2}$ D 无法确定
22. 判断任意一个化学反应自发性的唯一标准是 ()。
- A $\Delta H > 0$ B $\Delta S > 0$ C $\Delta G < 0$ D $\Delta G^\circ < 0$
23. 在恒温恒压, 只做体积功时, 其反应 $\Delta G_{298}^\circ = 10\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明该反应在标准状态下 ()。
- A 298K 时能自发进行 B 无法确定
 C 298K 时不能自发进行 D 非标准态下一定不能自发
24. 已知反应 $\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g)$, 在某温度、压力下达到平衡, 向此系统中通入惰性气体 $\text{Ne}(g)$, 保持温度、压力不变, 使体积增加, 此时 ()。

- A 平衡向右移动 B 平衡向左移动
C 无法确定 D 平衡保持不变

25. 已知反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 为提高 $\text{CO}(\text{g})$ 的转化率, 可采取 ()。

A 增加 $\text{CO}(\text{g})$ 的浓度 B 增加 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度
C 同时增加 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度 D 以上三种办法均可

26. 在标准态时, 某反应 $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{g})$, 在低温度下自发进行, 在高温下非自发进行, 则该反应的 ()。

A $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$ B $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$
C $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$ D $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ < 0$

27. 对于某反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, $\Delta H^\circ < 0$, 在通常情况下, 升高温度 ()。

A 对正、逆反应速率均无影响 B 正、逆反应速率均增大
C 只增加正反应速率 D 只使逆反应速率增大

28. 对于 Van't Hoff 等温方程式 $\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus + RT \ln J$ 的正确叙述是 ()。

A 只适用于化学平衡状态 B 只适用于气相反应
C 只适用于非平衡状态 D 可适用于任意状态

29. 对于反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, 在某一温度下其平衡常数为 $K_1^\ominus$ 。在相同温度下, 反应 $\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 1/2\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, 其标准平衡常数 $K_2^\ominus$ 为 ()。

A $K_1^\ominus$ B $\frac{1}{\sqrt{K_1^\ominus}}$ C $\frac{1}{K_1^\ominus}$ D $\sqrt{K_1^\ominus}$

30. 已知: 在 923K 时, 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 $K^\ominus = 0.64$, 在该温度下, 在密闭容器中, 各气体的分压分别为 $p(\text{CO}_2) = 2.13 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p(\text{H}_2) = 1.42 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p(\text{CO}) = 3.44 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 7.6 \times 10^5 \text{ Pa}$, 则此时 ()。

A 反应向左进行 B 反应达到平衡
C 反应向右进行 D 无法判断

31. 某反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$, 当 $c_{\text{A}} = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 经测定反应速率为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。若该反应对 A 物质来说为零级反应时, 则其反应速率常数为 () $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

A 0.005 B 0.125 C 0.025 D 无法计算

32. 25℃ 时某化学反应的速率常数为 $2.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, 其活化能为 $15.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则该反应在 75℃ 时的反应速率常数为 () s^{-1} 。

A 2.09×10^{-4} B 4.8×10^3
C 3.5×10^{-3} D 5.5×10^2

33. 下列条件中, 不影响反应速率的是 ()。

A 温度 B 压力
C 吉布斯函数变 D 活化能

34. 下列叙述中正确的是 ()。

A 催化剂影响反应速率, 也影响化学平衡。
B 催化剂可以加快正反应的速率, 同时减慢逆反应的速率。

- C 负催化剂可以减慢化学反应速率。
D 催化剂可以改变反应的焓变。
35. 下列叙述中正确的是 ()。
- A 活化能大的反应, 反应速率大。
B 增大反应物的浓度, 可以降低反应的活化能。
C 通过加入惰性气体提高反应器压力, 可以加大反应速率。
D 提高温度, 正逆反应速率同时增加。
36. 下列叙述中正确的是 ()。
- A 提高温度, 正逆反应速率增加相同的倍数。
B 温度提高, 放热反应的速率增大, 吸热反应的速率降低。
C 温度提高, 放热反应的速率降低, 吸热反应的速率增大。
D 提高温度, 正逆反应速率同时增加。
37. 催化剂主要通过改变 () 而改变反应速率。
- A 焓变 B 平衡常数 C 活化能 D 浓度
38. 升高温度使反应速率增大的主要原因是 ()。
- A 分子运动速率增大 B 降低反应活化能
C 使活化分子百分数增加 D 使反应压力增大
39. 某反应速率常数的单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 推断其反应级数是 () 级。
- A 3 B 2 C 1 D 0
40. 有两个反应 1、2, 在同一温度下, $k_1 > k_2$, 则反应平衡常数的关系是 ()。
- A $K_1^\ominus > K_2^\ominus$ B $K_1^\ominus = K_2^\ominus$
C $K_1^\ominus < K_2^\ominus$ D 无法判断
41. 有两个反应 1、2, 在同一温度下, $k_1 > k_2$, 则达到平衡的时间的关系是 ()。
- A $t_1 > t_2$ B $t_1 = t_2$ C $t_1 < t_2$ D 无法判断
42. 下列因素中, 影响反应速率常数大小的是 ()。
- A 温度 B 压力
C 吉布斯函数变 D 焓变
43. 反应 $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ 为复杂反应, 由下列两个基元反应构成:
基元反应(1): $\text{H}_2 + 2\text{NO} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2$ (慢)
基元反应(2): $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (快)
反应速率方程式是 ()。
- A $v = k_1 c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{H}_2)$ B $v = k_1 c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{H}_2)$
C $v = k_2 c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{H}_2)$ D $v = k_1 k_2 c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{H}_2)$
44. 反应 $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ 为复杂反应, 由下列两个基元反应构成:
基元反应(1): $\text{H}_2 + 2\text{NO} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2$ (慢)
基元反应(2): $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (快)
若 NO 和 H_2 的浓度同时都增加 1 倍, 则反应速率增加的倍数是 ()。
- A 9 B 8 C 7 D 6
45. 根据实验, 反应 $2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ = \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ 的速率公式是

$$v = kc(\text{NO}_2) \cdot c(\text{I}^-) \cdot c^2(\text{H}^+)$$

则总反应级数是 ()。

- A 8 B 6 C 4 D 3

46. 根据实验, 反应 $2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ = \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ 的速率公式是

$$v = kc(\text{NO}_2) \cdot c(\text{I}^-) \cdot c^2(\text{H}^+)$$

若 H^+ 的浓度减半, 则反应速率是原来的 () 倍。

- A 2 B 1 C 0.5 D 0.25

47. 根据速率方程式计算出的反应速率是 ()。

- A 瞬时速率 B 平均速率
C 初始速率 D 终止速率

48. 某反应的正、逆反应活化能分别是 E_{a1} 、 E_{a2} , 则逆反应的焓变为 ()。

- A $E_{a2} - E_{a1}$ B $2E_{a1} - E_{a2}$
C $2E_{a2} - E_{a1}$ D $E_{a1} - E_{a2}$

49. 在下列说法中, 具有普遍可靠性的是 ()。

- A 放热反应均是自发反应
B ΔS 为正值反应均是自发反应
C 物质的量增加的反应, ΔS 为正值
D 如果 ΔH 和 ΔS 均为正值, 当温度上升时 ΔG 将降低

50. 某反应在室温下自发进行, 高温时逆向自发进行, 推断其 ΔH 和 ΔS 的符号是 ()。

- A +、+ B -、- C +、- D -、+

51. 下列各热力学性质中, 不是状态函数的是 ()。

- A 压力 B 体积 C 热 D 焓

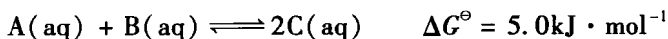
52. 下列哪种情况时, 真实气体与理想气体接近 ()。

- A 低温高压 B 高温低压
C 低温低压 D 高温高压

53. p 表示压力, V 表示体积, 其乘积 pV 与 () 的单位相同。

- A 熵 B 力 C 能量 D 动量

54. 在 298K 下, 反应:



下列叙述中正确的是 ()。

- A 反应不能自发进行, 不存在 $K^\ominus$
B 反应 $K^\ominus$ 较小, 反应速率较慢
C 反应在 $c(\text{A}) = c(\text{B}) = c(\text{C}) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的起始条件下, 能够自发进行而达到平衡
D 反应在 $c(\text{A}) = c(\text{B}) = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{C}) = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的起始条件下, 能够自发进行而达到平衡

55. 由已知 $\Delta G_f^\ominus$ 求出下列反应的 $\Delta G_{298}^\ominus$ 为 () $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

