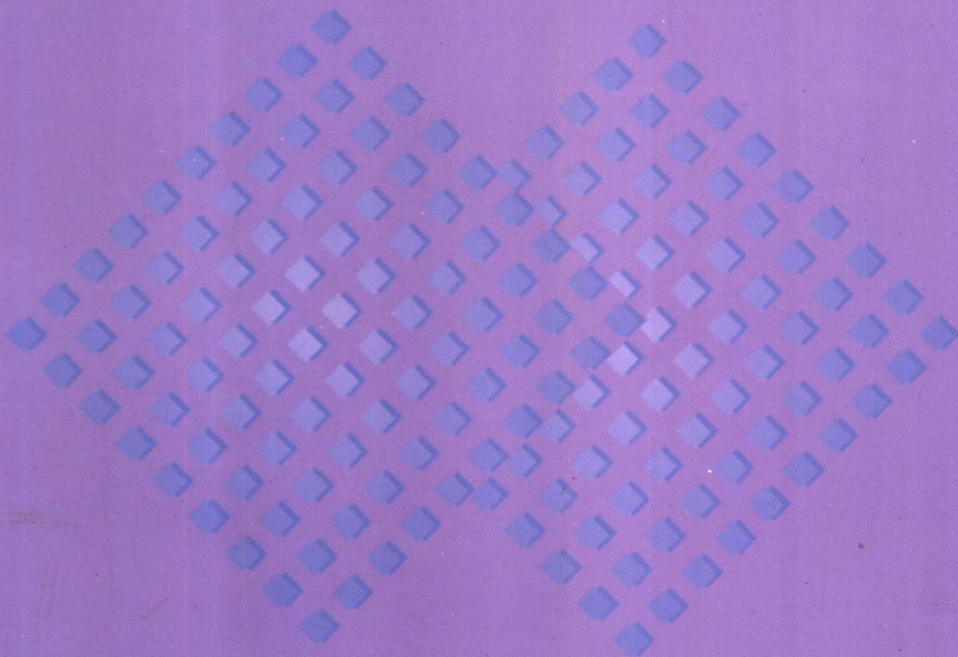


21世纪大学课程辅导丛书

大学化学

精要及典型题解

何培之 王世驹 曹瑞军 李续娥 编



西安交通大学出版社

大学化学 精要与典型题解

何培之 王世驹 编
曹瑞军 李续娥

西安交通大学出版社

内容提要

本书是工科化学课程的辅导教材。全书 8 章分别为:化学反应中的能量关系,化学平衡和化学反应速率,溶液与胶体,电化学基础,物质结构基础,化学与能源,化学与工程材料,化学与生命科学。每章由基本要点,基本知识点,典型例题,自测验题及参考答案组成。

本书可作为工科高校各专业学生的辅导教材,也可供有关技术人员参考和自学。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学精要与典型题解/何培之等编. —西安:西安交通大学出版社,2002.8
(21 世纪大学课程辅导丛书)
ISBN 7-5605-1503-7

I. 大… II. 何… III. 普通化学-高等学校-教学参考资料 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 014433 号

*

西安交通大学出版社出版发行
(西安市兴庆南路 25 号 邮政编码:710049 电话:(029)2668315)
长安县第二印刷厂印装
各地新华书店经销

*

开本:787mm×1 092mm 1/16 印张:19.375 字数:473 千字
2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月第 1 次印刷
印数:0 001~5 000 定价:25.00 元

发行科电话:(029)2668357,2667874

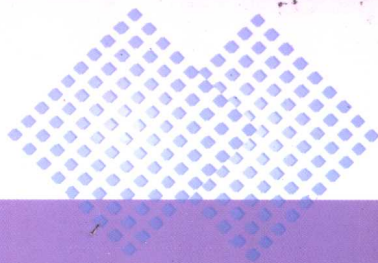


何培之 西安交通大学教授。曾任教育部全国工科化学课程教学指导委员会副主任委员兼《普通化学》课程教学指导组组长；长期从事基础化学的教学工作，教学经验丰富；多次获得各种奖励，所编《普通化学》（第1版）获原国家教委优秀教材二等奖；发表论文38篇，主编、合编教材10部；1993年享受政府特殊津贴。

王世驹 西安交通大学教授。1966年毕业于北京大学化学系，长期从事基础化学教学和化学应用研究，注重教书育人，教学效果好；曾任教育部高等学校《普通化学》课程教学指导组成员，并主持国家级教学改革项目；曾获省级、校级奖励4次；主编、合编教材、学术专著、多媒体课件11部（出版6部），发表论文34篇。

大学化学

精要及典型题解



曹瑞军 1956年生于延安,博士,西安交通大学教授。发表研究论文20余篇,获国家教委科技进步一等奖1项,陕西省科委科技进步二等奖2项,国务院科技进步二等奖1项。

李续娥 女,1964年生,博士,副教授。先后就读于西安医科大学、西安交通大学,现在华南师范大学生物技术研究所做博士后。主持科研项目4项,主编、参编学术专著、教材4部,发表论文20余篇。

目 录

第 1 章 化学反应中的能量关系

- 1.1 基本要求 (1)
- 1.2 基本知识点 (1)
- 1.3 典型例题 (3)
- 1.4 自我测验题 (28)

第 2 章 化学平衡和化学反应速率

- 2.1 基本要求 (35)
- 2.2 基本知识点 (35)
- 2.3 典型例题 (37)
- 2.4 自我测验题 (65)

第 3 章 溶液与胶体

- 3.1 基本要求 (73)
- 3.2 基本知识点 (73)
- 3.3 典型例题 (77)
- 3.4 自我测验题 (95)

第 4 章 电化学基础

- 4.1 基本要求 (102)
- 4.2 基本知识点 (102)
- 4.3 典型例题 (103)
- 4.4 自我测验题 (126)

第 5 章 物质结构基础

- 5.1 基本要求 (131)
- 5.2 基本知识点 (131)
- 5.3 典型例题 (135)
- 5.4 自我测验题 (161)

第 6 章 化学与能源

- 6.1 基本要求 (168)
- 6.2 基本知识点 (168)
- 6.3 典型例题 (172)
- 6.4 自我测验题 (181)

第7章 化学与工程材料

7.1 基本要求	(187)
7.2 基本知识点	(187)
7.3 典型例题	(190)
7.4 自我测验题	(207)

第8章 化学与生命科学

8.1 基本要求	(210)
8.2 基本知识点	(210)
8.3 典型例题	(212)
8.4 自我测验题	(236)

附录一 一些基本常数	(241)
附录二 一些物质的标准热力学数据	(241)
附录三 若干弱酸和弱碱的标准解离常数	(244)
附录四 若干难溶电解质的溶度积(25℃)	(244)
附录五 若干配离子的标准不稳定常数(25℃)	(244)
附录六 标准还原电势(水溶液, 298 K)	(245)
附录七 《普通化学》(何培之, 王世驹, 李续娥编)习题解答	(247)

第 1 章 化学反应中的能量关系

1.1 基本要求

1. 在复习能量守恒及转化定律(热力学第一定律)的内容及其数学式的基础上,熟悉反应进度、标准状态和状态函数等概念。

2. 熟悉焓的概念及其物理意义;了解恒容和恒压量热计的原理和测量;学会正确书写热化学方程式。

3. 掌握 Hess 定律,用以计算反应热效应和其它方面的应用。

4. 了解自发过程的特征,熟悉混乱度与熵的联系,掌握熵的基本性质。

5. 熟悉 Gibbs 函数判据及其物理意义;能根据 ΔH 和 ΔS 的正、负号判断化学反应的自发性并进行相应的计算;熟悉 Gibbs 函数的若干应用。

1.2 基本知识点

1. 热力学第一定律是本章的重要基础,它指出自然界的能量不能自生自灭。热力学能的变化量与功、热相联系的数学式为 $\Delta U = Q + W$ 。

计算时,要注意各物理量的符号和单位,掌握上式在不同过程(恒容或恒压)中的具体应用。

2. 描写和规定系统状态的性质的物理量,通称状态函数。除常见的温度、压力和体积等外,热力学能、焓、熵和 Gibbs 函数等也是状态函数,热力学能、焓和 Gibbs 函数的绝对值无法确知(熵则有一定的数值),重要的是掌握它们从一个状态到另一状态的变化量 ΔU , ΔH , ΔS 和 ΔG 的有关计算。它们具有下述特性:

(1) 它们的变化量只决定于系统的始态和终态,而与变化的途径无关。

(2) 当过程的始态和终态逆转时,过程的 ΔU , ΔH , ΔS 和 ΔG 的数值相等而符号相反。

(3) 都具有加和性;它们的变化值与系统中物质的量(质量或摩尔数)成正比。

3. 化学反应通常是在恒压下进行的,反应热效应可用 $\Delta_r H_{m,T}^\ominus$ 表示。计算的基础是应用焓的状态函数特性及其表现形式——Hess 定律。具体的计算方法有 3 种。

(1) 图解法。将反应中已知和未知的各物质的反应热效应列出,根据它们之间的反应关系,组成一个闭合的循环图,从而找出始态和终态相同的不同反应间的 $\Delta_r H_{m,T}^\ominus$ 关系式;再根据已知的 ΔH^\ominus 计算出未知的 ΔH^\ominus 来。

(2) 代数运算法。将已知的热化学方程中各物质和热效应 $\Delta_r H_{m,T}^\ominus$ 分别进行代数运算,以期得到与所要求计算的热效应相同的反应式,只要物质的种类、聚集态相同,则算得的结果就应是所求的热效应。

(3) 公式法。如已知反应中各物质的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 或标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 的值,则可用 Hess 定律导出的公式直接计算,是最常用而简便的方法。

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

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

4. 自发过程是不需外界干预而自动进行的过程。一切自发过程都是不可逆的,都倾向于平衡状态,一般说,都具有对外做功的能力。每一自发过程都有一特定的物理量作为判据,用以判断其方向和限度;但它们的共同规律是趋向于能量最低、混乱度最大的方向。

5. 熵是系统中微观粒子混乱度的宏观量度。自然界变化的一般规律是从有序到无序、从整齐到混乱,而使总熵值增大。在热力学温度 0 K 时,纯物质的完整晶体的熵值为零,因此,任何物质在任何温度时,都有一确定的熵值。在标准态,1 mol 纯物质所具有的熵值,称标准摩尔熵。

6. Gibbs 函数的定义式为 $G = H - TS$,它是一组合的状态函数;等温等压,只做体积功的过程变化时, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。Gibbs 函数是可利用的能量,在只做体积功、等温等压情况下,Gibbs 函数的减少值 $-\Delta G$ 应等于系统在该条件下所能做的最大有用功 $-W_{\max}$;Gibbs 函数也是化学反应的推动力。一个化学反应的 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m$ 是生成物 Gibbs 函数变的总和与反应物 Gibbs 函数变总和之差,由此即可理解 Gibbs 函数判据的实质。

$\Delta_r G_m < 0$,即生成物 Gibbs 函数总和小于反应物 Gibbs 函数变的总和,反应具有对外做功的能力,反应能自发进行。

$\Delta_r G_m > 0$,生成物比反应物具有较大的 Gibbs 函数值,故需外界对系统做功,才能使反应进行,无自发性。

$\Delta_r G_m = 0$,生成物和反应物的 Gibbs 函数值相等,反应处于平衡状态;此时 $\Delta_r G_m$ 的微小变化都将使平衡向某一方向移动。

等温时,从 $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ 式可知, $\Delta_r G$ 的符号取决于 $\Delta_r H$ 和 $\Delta_r S$ 的符号和大小。因此,可将反应分为 4 个类型,以讨论其自发进行的条件。

7. $\Delta_r S_m^\ominus$ 的计算,通常有 3 种方法。

(1) 由定义式 $\Delta_r S_m^\ominus = Q_r/T$ 计算。只要知道在某温度时,系统在可逆过程中吸收或放出的热量,即可算出该系统的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。在正常相变点(沸点、凝固点等),物质发生相变是等温等压的可逆过程,故系统的熵变等于相变热(汽化热、熔化热等)除以相变温度,即 $\Delta_r S_m^\ominus = Q_r/T = \Delta_{\text{相}} H_m^\ominus/T$,也可由此计算相变温度 $T = \Delta_{\text{相}} H_m^\ominus/\Delta_r S_m^\ominus$ 。

(2) 用公式计算 $\Delta_r S_m^\ominus = \sum (S_m^\ominus)_{\text{生成物}} - \sum (S_m^\ominus)_{\text{反应物}}$

(3) 用等温式计算 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus$ 计算,即

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T}$$

8. 关于 $\Delta_r G_m$ 的计算。

(1) 由公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum (\Delta_f G_m^\ominus)_{\text{生成物}} - \sum (\Delta_f G_m^\ominus)_{\text{反应物}}$ 计算。

(2) 用等温方程式计算: $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus$ 。

(3) 用状态函数的加和性计算。

(4) 其他温度 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ 的估算,前提是将 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 当作与温度无关的常数,且式中的温度应为该反应进行的温度。

9. 对 $\Delta_r G_m$ 的应用,大致熟悉:

(1) 判断化学反应的自发性和将一非自发的化学反应变成自发反应的耦合方法;

(2) 判断物质的相对稳定性,学会看氧化物的 Ellingham 图;

(3) 通过热力学计算,从原料成本、能量消耗、产品纯度和设备装置等方面综合考察,选出其中最合理的合成方法。如为非自发的化学反应,只要在实际生产中允许的温度,亦可选为合适的合成条件。

(4) 估算反应进行的温度, $T_{\text{转}} = \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus$ 。

1.3 典型例题

1. 指出与下列过程相联系的能量变化:(1) 烘箱烘干药品;(2) 收音机工作;(3) 发动机开动;(4) 蓄电池;(5) 发电机运行;(6) 蒸汽机行驶;(7) 摩擦;(8) 荧光灯开启;(9) 光电池工作;(10) 爆炸反应。

[解] (1) 电能转变为热能;(2) 电能转化为声能;(3) 化学能转换为机械能;(4) 化学能变为电能或电能变为化学能;(5) 机械能转化为电能,(6) 热能转化为动能;(7) 机械能转化为热能;(8) 电能转变为光能;(9) 光能转变为电能;(10) 化学能转变为热能;热来不及散出,则引起爆炸。

2. 计算下述过程中的热力学能的变化 ΔU :

(1) 系统释放热量 200 kJ,环境对系统做功 350 kJ;

(2) 系统吸收热量 600 kJ,对外做功 750 kJ。

[解] $\Delta U = Q + W$

符号按系统而定:吸热为正,放热为负;环境对系统做功为正,系统对外做功为负。因单位一致,则:

(1) $Q = -200 \text{ kJ}, W = 350 \text{ kJ}$

$$\Delta U = Q + W = [(-200) + 350] \text{ kJ} = 150 \text{ kJ}$$

(2) $Q = +600 \text{ kJ}, W = -750 \text{ kJ}$

$$\Delta U = [(600) + (-750)] \text{ kJ} = -150 \text{ kJ}$$

3. 锌粒与盐酸反应生成 1.5 mol H_2 ,在 298 K,100 kPa 下,计算气体生成的体积功。

[解] 体积功是由于等压下气体生成或减少而产生的,可表示为:

$$W_{\text{体}} = p \cdot \Delta V$$

气体的体积变化,表现为气体“物质的量”的变化,故在等温条件下,则有

$$W_{\text{体}} = p \cdot \Delta V = \Delta n g R T$$

$\Delta n g = n_{\text{生成物}} - n_{\text{反应物}}$,整个过程中只有 1.5 mol 氢气生成,其余物可忽略,则

$$W_{\text{体}} = p \cdot \Delta V = (1.5 \times 8.314 \times 298) \text{ J} = 3716 \text{ J} = 3.72 \text{ kJ}$$

答:锌粒与盐酸生成的氢气所产生的体积功数值为 3.72 kJ。

4. 在 25 °C 时,反应 $\text{CaC}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$,已知反应的热力学能变化 $\Delta_r U = -128 \text{ kJ}$,试求该反应的恒压热效应 $\Delta_r H$ 。

[解] $H = U + PV$, $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

恒压下: $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta ngRT$$

反应中有 1 mol $C_2H_2(g)$ 产生, 忽略其余固态和液态的少量体积, 则做出相应的体积功 $W_{\text{体}}$:

$$W_{\text{体}} = \Delta ngRT = [1 \times 8.314 \times (273 + 25)] \text{ J} = 2477.5 \text{ J} = 2.48 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta ngRT = [(-128) + (2.48)] \text{ kJ} = -125.5 \text{ kJ}$$

答: 电石水化反应的 $\Delta_r H$ 为 -125.5 kJ

[说明]

(1) 恒容热效应 ΔU 和恒压热效应 ΔH 间数值是不同的, 但差别不大, 通常在 10 kJ 以下。

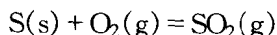
(2) 如 $\Delta ng > 0$ (例 4), 气体膨胀, 系统对外做功; 如为放热反应, 则恒压时放热比恒容时放热少;

如 $\Delta ng < 0$, 气体压缩, 环境对系统做功, 对放热反应来说, 恒压时比恒容时放热为多;

如 $\Delta ng = 0$, 气体体积无变化, 则 $\Delta U = \Delta H$ 。

上述结论只适用于仅涉及体积功而无其它有用功的变化。

5. 4.80 g 的硫在弹式量热计中和过量的氧发生燃烧反应:



已知量热计热容为 $794.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 内盛水 1000 g , 反应结束后, 水温升高了 8.92 K 。求每摩尔固态硫所释放的热量。

[解题思路] 本题至例 8 的计算都必须使用下列公式:

$$Q = (mC_1 + C_2)\Delta t$$

式中: Q 为燃烧反应中放出(或吸收)的热量, J ; mC_1 表示溶液吸收的热量, J ; m 为溶液(或水)的质量, g ; c_1 为溶液(或水)的热容, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; C_2 为量热计的热容, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta t = t_{\text{终}} - t_{\text{始}}$, 即为反应前后的温度差。由此可进行各类有关的计算。

[解] (1) 依题意, 列出 4.80 g 硫燃烧反应所放出的热:

$$\begin{aligned} q &= -(mC_1 + C_2) \cdot \Delta t \\ &= -(1000 \text{ g} \times 4.184 \text{ J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1} + 794.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) \times (8.92 \text{ K}) \\ &= -44405.5 \text{ J} = -44.4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(2) 将 4.80 g 硫化为摩尔数:

$$\frac{4.80 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.15 \text{ mol}^{-1}$$

故 1 mol 硫燃烧反应放出的热量为:

$$Q = \Delta U = \frac{-44.4 \text{ kJ}}{0.15 \text{ mol}} = -296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

答: 硫燃烧反应的恒容热效应为 $-296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

6. 100 ml 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液和体积、浓度均相同的盐酸溶液, 在已知热容为 $92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 的量热器中相混合, 反应结束后温度升高 $6.17 \text{ }^\circ\text{C}$ 。反应过程在开口的烧杯中进行。(1) 求 1 mol 反应的热效应; (2) 反应热是 ΔU 还是 ΔH ? 其另一种热效应的数值是多少?

[解] (1) $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

参加反应的 KOH 和 HCl 的“物质的量”均为 0.1 mol , 量热器中混合溶液总体积为 $(100 + 100)$

ml = 200 ml。溶液很稀时,其密度和热容,可采用纯水的数值而不致造成显著误差,即分别为 $1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 和 $4.184 \text{ J}\cdot(\text{g}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

依据公式

$$Q = (mC_1 + C_2) \cdot \Delta t$$

对 1 mol 中和反应:

$$Q = -[(200 \times 1 \times 4.184 + 92) \times 6.17] \text{ J} / 0.1 \text{ mol} = -57.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 在开口烧杯中进行的反应,其反应热必是恒压热效应;过程中无气体体积变化,故

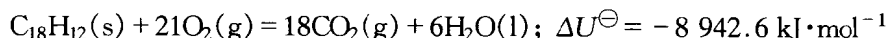
$$\Delta H = \Delta U = -57.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

答:(1) 中和反应的热效应为 $-57.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (2) 是恒压热效应,恒容热效应亦为 $-57.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

7. 当 1 mol $\text{C}_{18}\text{H}_{12}(\text{s})$ 在弹式量热计中完全燃烧,测得 $\Delta U = -8942.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: (1) 写出该烃的燃烧方程式; (2) 计算该烃的标准恒压热效应; (3) 如 1.1492 g 该烃 ($M_r = 228.29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 在量热计中燃烧,水温从 23.00°C 升高到 27.72°C ,试求该量热计的总热容。

[解题思路] 此题为测定量热计总热容的计算题,依据是 $Q = C_{\text{总}} \cdot \Delta t$; 又标准恒压热效应即为标准燃烧焓 $\Delta_c H^\ominus$ 。

[解] (1) 完全燃烧的热化学方程式为:



(2) 气体体积减小, $\Delta n_g = 18 - 21 = -3$, 环境对系统做功,增加了系统的能量:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta_c H = \Delta U + \Delta n_g RT \\ &= [(-8942.6) + (-3 \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3})] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -8950 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 1.1492 g 该烃完全燃烧时放出的热应先化为该烃燃烧时所放出的热,即恒容热效应 $\Delta U(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 列出下式

$$Q = C_{\text{总}} \cdot \Delta t$$

即

$$\Delta U = \frac{M_r}{m} C_{\text{总}} \Delta t$$

$$-8942.6(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = \frac{228.29(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}{1.1492 \text{ g}} \cdot [C_{\text{总}}(27.72 - 23.00) \times 10^{-3}] \text{ kJ}$$

解得

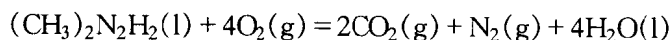
$$C_{\text{总}} = 9.54 \text{ kJ}\cdot^\circ\text{C}^{-1} = 9.54 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$

答: (1) 略; (2) $\Delta_c H = -8950 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与例 4 后[说明] $\Delta n_g < 0$ 结论相一致; (3) 量热计总热容为 $9.54 \text{ kJ}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$

8. 当 1.50 g 火箭燃料二甲基肼 $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$ 在盛有 5.00 kg 水的弹式量热计中完全燃烧,水温升高 2.08°C 。已知该量热计的热容为 $1840 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$,试求二甲基肼的标准燃烧焓。

[解题思路] 量热计中测得的是恒容热效应 Q_U , 题中所要计算的是标准燃烧焓 ΔH^\ominus , 即标准恒压热效应 Q_p , 需根据配平的计量方程式进行有关换算。

[解] (1) 写出二甲基肼的燃烧方程式:



$$\Delta n_g = (2 + 1) - 4 = -1$$

气体分子数减小,意味着被压缩,环境对系统做功,故恒压时比恒容时放热为多。

即,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT = \Delta U - RT$$

(2) 二甲基胍的相对分子质量为:

$$M_r = (2 \times 12 + 2 \times 14 + 8 \times 1) = 60$$

即: 二甲基胍的摩尔质量则为: $60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

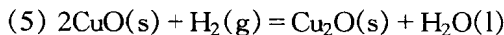
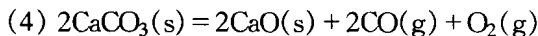
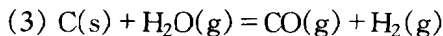
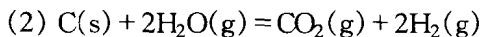
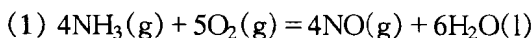
1.5 g 的二甲基胍相当于: $\frac{1.5(\text{g})}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$$Q_U = \Delta U^\ominus = \frac{-[(5000 \times 4.184 + 1840) \times 2.08] \text{ J}}{2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}} = -1897.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta H^\ominus &= \Delta U^\ominus - RT \\ &= -1897.8 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (8.314 \times 298 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -1.9 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

答: 二甲基胍的标准燃烧焓为 $-1.9 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

9. 用 Hess 定律计算下列反应的标准焓变:

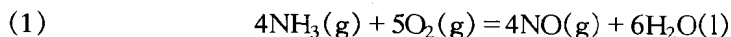


【解题思路】 Hess 定律的应用之一就是标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 直接计算反应标准恒压热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$, 依据是下列公式:

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

用公式时, 须注意各物质的聚集态和其相应的化学计量系数。

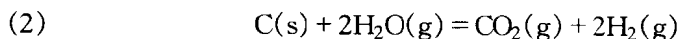
【解】 查附录二中各有关物质的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的数值分别列出:



$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -46.11 \quad 0 \quad 90.25 \quad -285.83$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \sum (\Delta_f H_m^\ominus)_{\text{生成物}} - \sum (\Delta_f H_m^\ominus)_{\text{反应物}} \\ &= \{ [4 \times 90.25 + 6(-285.83)] - [4 \times (-46.11) + 5 \times 0] \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1169.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

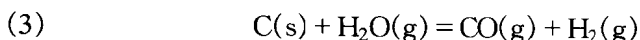
$\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 是放热反应。从数值上看, 放出的热量不小。



$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0 \quad -241.82 \quad -393.14 \quad 0$$

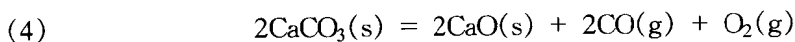
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \{ [(-393.14) + 0] - [0 + 2(-241.82)] \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= +90.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta_r H_m^\ominus > 0$, 是吸热反应。



$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0 \quad -241.82 \quad -110.52 \quad 0$$

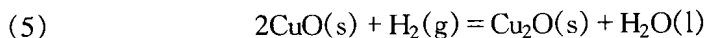
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \{ [(-110.52) + 0] - [0 + (-241.82)] \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= +131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -1206.92 \quad -635.09 \quad -110.52 \quad 0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \{ [2(-635.09) + 2(-110.52) + 0] - [2(-1206.92)] \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= +922.61 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



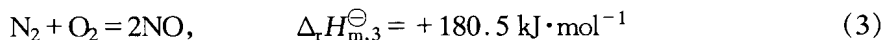
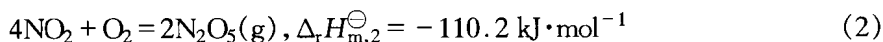
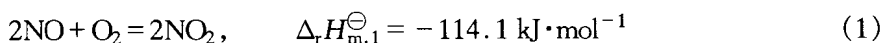
$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -157.32 \quad 0 \quad -166.62 \quad -285.83$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \{ [(-166.62) + (-285.83)] - [2(-157.32)] \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -110.81 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这是中学化学中检验还原性气体(如 H_2 , CO 等)的重要反应,反应过程可观察到黑色的氧化铜粉末逐渐转化成砖红色的 Cu_2O ,现象相当明显。这一反应也是放热反应($\Delta_r H_m^\ominus < 0$)。

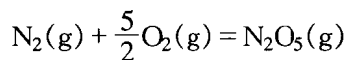
10. 已知反应



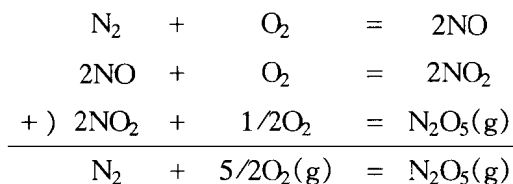
试利用焓的加和性,计算 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

【解题思路】 状态函数的加和性是指如果一过程等于几个过程之和,则该过程的状态函数变化值应等于各分过程的状态函数变之代数和。本题要计算的是 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 的标准生成焓,只要根据“在标准态下,298 K 时,由最稳定的单质生成 1 mol 化合物时的焓变”的定义,利用上述反应即可求得。

【解】 根据定义, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 应为下述反应的热效应:



研究上述反应,只需反应(3)+反应(1)+反应(2) $\div 2$,即得



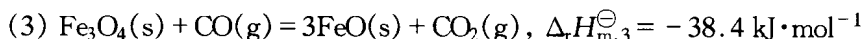
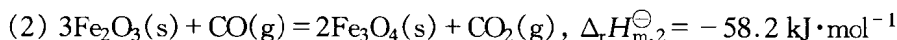
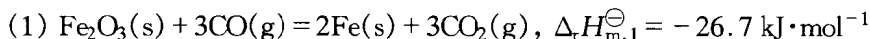
$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta_r H_{m,3}^\ominus + \Delta_r H_{m,1}^\ominus + \Delta_r H_{m,2}^\ominus / 2$$

$$= [(180.5) + (-114.1) + (-110.2)/2] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 11.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

答: N_2O_5 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 $+11.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

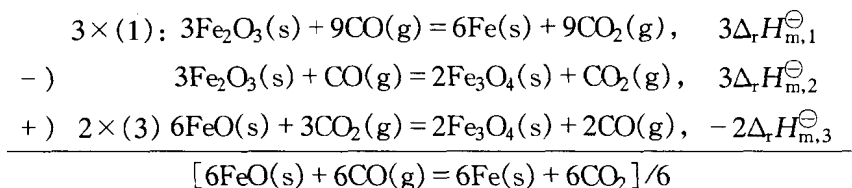
11. 已知下列热化学反应式:



求算反应 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

【解法一】 研究上述已知热效应的反应可知,它们的相互关系可表示为: $[(1) \times 3 - (2) +$

(3)反向×2]/6。即



得

$$\begin{aligned}
 & \text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2 \\
 \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus} &= [3\Delta_f H_{\text{m},1}^{\ominus} - \Delta_f H_{\text{m},2}^{\ominus} - 2\Delta_f H_{\text{m},3}^{\ominus}] / 6 \\
 &= \{ [3(-26.7) - (-58.2) - 2(-38.4)] / 6 \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= +9.15 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

【解法二】 直接用 Hess 定律公式法计算,查附录二有关物质的 $\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}$:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CO}_2, \text{g}) &= -393.14 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Fe}, \text{s}) = 0 \\
 \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{FeO}, \text{s}) &= -271.96 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CO}, \text{g}) = -110.52 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus} &= [\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Fe}, \text{s}) + \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CO}_2, \text{g})] - [\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{FeO}, \text{s}) + \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CO}, \text{g})] \\
 &= \{ [0 + (-393.14)] - [(-271.96) + (-110.52)] \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= +10.66 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

两者在实验误差范围内一致。

答:FeO 的 CO 还原反应标准热效应 $\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}$ 为 $+9.15 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (或 $+10.66 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

12. 试计算 5.0 g 铝粉与 20.0 g 的 Fe_2O_3 组成的铝热剂发生反应时可放出多少热量?

【解题思路】 本题先需查附录二中有关各物质标准生成焓的数据,用 Hess 定律计算出铝热反应的标准热效应来;再依题意算出何者为过量试剂,用限制试剂去计算可放出的热量。

【解】 (1) 写出配平的反应方程式:

$$\begin{aligned}
 & 2\text{Al}(\text{s}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Fe}(\text{s}) \\
 \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \quad 0 \quad -824.25 \quad -1675.7 \quad 0 \\
 \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus} &= [\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) + 2\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Fe}, \text{s})] - [2\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Al}, \text{s}) + \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})] \\
 &= \{ [(-1675.7) + 2 \times 0] - [2 \times 0 + (-824.25)] \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -851.45 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

(2) 计算何者为过量试剂:

$$5.0 \text{ g 的 Al 相当于: } \frac{5.0 (\text{g})}{26.98 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 0.185 \text{ mol}$$

$$20.0 \text{ g 的 } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 化为: } \frac{20.0 (\text{g})}{159.72 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 0.125 \text{ mol}$$

从反应式中可见,Al: Fe_2O_3 =2:1 (摩尔比),0.125 mol 的 Fe_2O_3 需 $2 \times 0.125 \text{ mol} = 0.25 \text{ mol}$ 的铝才能完全反应,故铝粉为限制试剂。

则 $0.185 (\text{mol}) \times (-851.45 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -157.5 \text{kJ}$

即可放出 157.5 kJ 的热。

答:5.0 g 的铝粉与过量的 Fe_2O_3 发生铝热反应时将放出 157.5 kJ 的热。

13. 在 100.0 kPa, 298 K 下,下列哪种物质具有非零的标准生成焓值:①Fe(s), ②O(g), ③C(金刚石), ④Ne(g), ⑤S(g)。

【解】 只有稳定单质的标准生成焓才为零,因此,①Fe, ④Ne的 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$ 。而②O(g), ③C(金刚石)和⑤S(g)的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 均不为零,它们相应的稳定单质是 O₂(g), C(石墨)和 S(s)。

14. 下述哪个反应式表示了: ① $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2)$; ② $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C})$; ③ $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CO})$; ④ $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO})$?



【解】 根据定义,

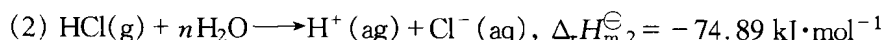
①为 a 而不是 c, 因为 C 不是由稳定单质形成的;

②为 a 而不是 b, 因为生成物中应为 CO₂(g);

③为 c, 是 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g})$;

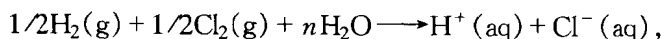
④为 b, 由稳定单质反应生成产物。

15. 根据下列数据, 计算 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-)$:



【解题思路】 本题是计算溶液中水合离子的标准生成焓, 用同样方法可计算水合离子的标准熵和标准 Gibbs 函数变。这类计算都用到状态函数的加和性特点。只要注意, 溶液中 H⁺的 $\Delta_f H_m^\ominus, S_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 均为零。

【解】 将上述两反应式相加, 得



$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_{m,1}^\ominus + \Delta_r H_{m,2}^\ominus = [(-92.31) + (-74.89)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -167.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-167.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) - 1/2[\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}_2, \text{g})]$$

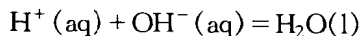
$$= 0 + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) - 0 - 0$$

所以 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -167.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

答: 水合氯离子的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 $-167.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

16. 计算(1)强酸与强碱在水溶液中的中和热。(2)弱酸 HCN 溶液与 NaOH 溶液中和时实验测得放出热量为 $12.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算 1 mol HCN 在溶液中离解时应吸收多少热?

【解】 (1) 强酸与强碱中和反应的方程式为:



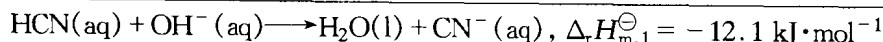
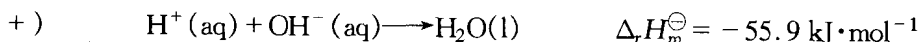
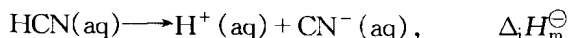
$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0 \quad -229.94 \quad -285.83$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = [\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] - [\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{OH}^-, \text{aq})]$$

$$= \{(-285.83) - [0 + (-229.94)]\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -55.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) HCN 的离解热应由下列两个过程组成:



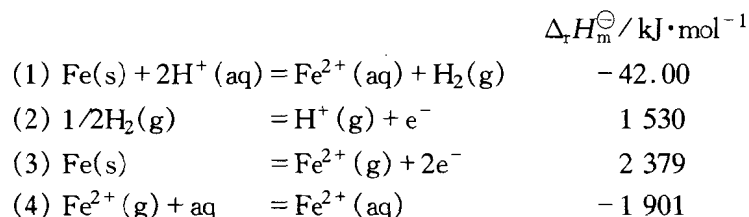
根据加和性原理,则,

$$\Delta_f H_m^\ominus + \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_{m,1}^\ominus$$

$$\begin{aligned} \text{或} \quad \Delta_f H_m^\ominus &= \Delta_r H_{m,1}^\ominus - \Delta_r H_m^\ominus = [(-12.1) - (-55.9)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= +43.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

答:HCN 在水中的离解热为 $+43.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,显然,离解是一吸热过程。

17. 已知下列反应的标准热效应:



试求 $\text{H}^+(\text{g})$ 的水合焓。

【解】 本题仍利用状态函数焓的加和性,研究上述反应可得,[(2)反向 $\times 2 + (3) + (4) - (1)]/2$,则为:

$$\begin{aligned} &\text{H}^+(\text{g}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) \\ \text{即} \quad &[-2\Delta_r H_{m,2}^\ominus - \Delta_r H_{m,3}^\ominus + \Delta_r H_{m,4}^\ominus - \Delta_r H_{m,1}^\ominus]/2 = \\ &\{[2 \times (-1 530) + 2 379 + (-1 901) - (-42)]/2\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1 090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

答: $\text{H}^+(\text{g})$ 的水合焓为 $-1 090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

18. 葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的标准燃烧焓为 $-2 815.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,试计算葡萄糖的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ 。

【解题思路】 本题既可用 Hess 定律的公式法,也可用图解法,即找出始态和终态相同的不同反应间的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 关系式,根据已知的 ΔH_m^\ominus 计算出未知的 ΔH_m^\ominus 来。

【解法一】 写出葡萄糖燃烧的反应方程式:

$$\begin{aligned} &\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \\ &\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) = [6\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] - \\ &\quad [\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})] \\ \text{即} \quad &-2 815.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \{[6(-393.14) + 6(-285.83)] - \\ &\quad [\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + 6 \times 0]\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) = -1 258 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【解法二】 如图 1-1 所示,显然有下列关系存在(起始和最终状态均相同且稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 均零时):

$$\begin{aligned} &6\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \\ &\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \\ &\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) = [6\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) \\ &\quad + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) \\ &= -1 258 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

答:葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的标准生成焓为 $-1 258 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,两种计算方法所得结果完全一致。