



高等学校理工类课程学习辅导丛书



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套参考书

普通化学 学习指导

主编 朴凤玉 康立娟



高等教育出版社



高等学校理工类课程学习辅导丛书



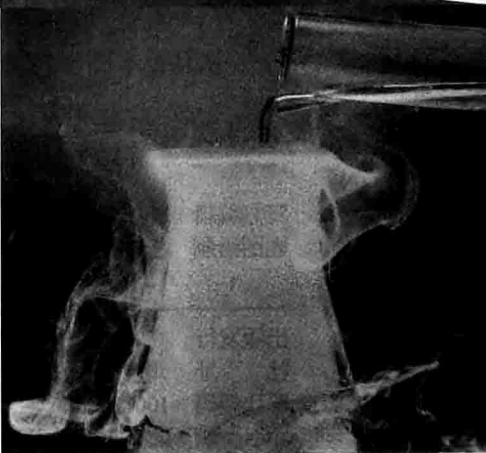
“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套参考书

普通化学 学习指导

PUTONG HUAXUE

XUEXI ZHIDAO

主编 朴凤玉 康立娟



高等教育出版社·北京

内容简介

本书是“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材《普通化学》(第三版)(康立娟、朴凤玉主编,高等教育出版社)的配套参考书。章节顺序与主教材同步,每章含内容提要、思考与练习题详解、自测题及自测题答案四部分。其中思考与练习题详解是主教材中每章思考与练习题的部分解答;自测题的类型分为判断题、选择题、填空题、简答题及计算题。另外,书末附有3套普通化学期末考试模拟试题及答案;4套研究生入学考试模拟试题及答案。

本书适合于高等院校农林水产类、生命科学类及相关专业开设普通化学课程使用,也可作为高等院校非化学类专业报考硕士研究生参考书。

图书在版编目(CIP)数据

普通化学学习指导 / 朴凤玉, 康立娟主编. -- 北京 : 高等教育出版社, 2014.9

ISBN 978-7-04-040922-2

I. ①普… II. ①朴… ②康… III. ①普通化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第194745号

策划编辑 郭新华
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 殷 英
责任校对 陈旭颖

封面设计 李小璐
责任印制 张泽业

版式设计 于 婕

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 北京市四季青双青印刷厂
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 14
字 数 260千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2014年9月第1版
印 次 2014年9月第1次印刷
定 价 19.50元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 40922-00

《普通化学学习指导》编委会

主 编：朴凤玉、康立娟

副主编：杜慧玲、尹学琼、张雪梅、郑 兴、
栾国有、许迪欧

参 编：（按姓氏笔画为序）

王大鹏、王华明、于立红、全红梅、
张天宝、芦晓芳、梁 英、鲁京兰、
程年寿

前 言

“普通化学”是高等院校农林水产类、生命科学类专业本科生的一门重要基础课程,是硕士研究生入学考试全国统考科目之一。然而,一方面,普通化学课程所面向的是刚刚入学不久的大一新生,对大学的学习方法还不太适应;另一方面,该门课程的学时受到普遍压缩。因此,编写《普通化学学习指导》对于学生自学,了解和掌握普通化学的知识体系和知识点,学会抓住重点、难点、提高分析和解决问题的能力,都具有十分重要的意义。同时,做适量典型、有一定难度的精选习题,是学习每门课程的一个环节。

本书内容和体系主要配合《普通化学》(“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,第三版)(康立娟、朴凤玉主编,高等教育出版社);全书共搜集习题1 000多道,一些较难的题目还给出解题步骤与方法。书中各物理量的单位和符号严格按照国家标准 GB 3102.8—93 的规定进行统一;书中的化学名词采用全国自然科学名词审定委员会公布的《化学名词》(第二版)所推荐的名称;无机化合物和配位化合物的命名及化学式的书写执行中国化学会 1980 年颁布的《无机化学命名原则》(第一版)。

《普通化学学习指导》由朴凤玉、康立娟主编。参加本书编写的有山西农业大学杜慧玲、张天宝、芦晓芳,海南大学尹学琼、王华明,安徽科技学院张雪梅、程年寿,吉林农业大学栾国有、王大鹏,吉林大学农学部许迪欧,延边大学郑兴、鲁京兰、全红梅,黑龙江八一农垦大学梁英、于立红。最后由朴凤玉定稿和审核。

《普通化学学习指导》由吉林大学的宋天佑、张丽荣、王莉三位老师审阅,谨在此深表谢意。

对于在本书编写和修订过程中各参编学校所给予的大力支持,特别是高等教育出版社郭新华编辑、殷英编辑、高等教育出版社驻吉林省院校代表孙磊和延边大学教务处教材科的大力支持和帮助,编者在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,且本书的习题数量较大,因此书中错误和不当之处在所难免,恳请使用本书的教师、同学们批评指正。

朴凤玉

2014 年 4 月 6 日于延吉

目 录

绪论	1
第 1 章 化学热力学初步	7
第 2 章 化学平衡	21
第 3 章 化学动力学初步	39
第 4 章 原子结构与元素周期律	54
第 5 章 化学键与分子结构	65
第 6 章 溶液和胶体	74
第 7 章 酸碱平衡	89
第 8 章 沉淀溶解平衡	111
第 9 章 氧化还原平衡和电化学基础	125
第 10 章 配位化合物	141
模拟试题及答案	162
普通化学期末考试模拟试题(一)	162
普通化学期末考试模拟试题(一)参考答案	166
普通化学期末考试模拟试题(二)	169
普通化学期末考试模拟试题(二)参考答案	173
普通化学期末考试模拟试题(三)	177
普通化学期末考试模拟试题(三)参考答案	182
研究生入学考试模拟试题(一)	184
研究生入学考试模拟试题(一)参考答案	187
研究生入学考试模拟试题(二)	190
研究生入学考试模拟试题(二)参考答案	192
研究生入学考试模拟试题(三)	194
研究生入学考试模拟试题(三)参考答案	196
研究生入学考试模拟试题(四)	198
研究生入学考试模拟试题(四)参考答案	201
附录	204
附录 1 国际单位制(摘录)	204
附录 2 国际单位制的词头	204

附录 3 常用的基本物理量	205
附录 4 希腊字母表	205
附录 5 一些物质的热力学性质(100 kPa, 298 K)	206
附录 6 一些物质的标准摩尔燃烧焓(298 K)	209
附录 7 一些常见弱酸、弱碱在水溶液中的解离常数 $K^{\ominus}$	209
附录 8 常见难溶电解质的溶度积 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ (298 K)	210
附录 9 标准电极电势表(298 K)	212
附录 10 常见配离子的稳定常数	213

绪论

1.1 内 容 提 要

本章介绍了化学研究对象的特点、化学发展过程和前沿展望;介绍了化学的重要作用特别是对农业科学的作用;重点讨论了化学反应进度和道尔顿分压定律。

1. 化学概述

(1) 化学研究的对象和特点 化学是研究物质变化的科学,其主要特征是在原子核不变的前提下生成新的物质。因此可以说,化学是在原子和分子水平上研究物质的组成、结构、性质、变化规律和变化过程中能量关系的科学。

(2) 化学的发展与现状 约 100 万年前,随着元谋人在生活中使用简单的化学知识,人类也由野蛮进入了文明。约 5 000 年前,人类掌握了冶炼、染色、酿造等工艺,能从植物中提取和加工有用的产品,从中积累了许多化学知识,发现了许多新物质。18 世纪,一大批科学家通过实验建立了一系列重要的化学定律和理论,如物质不灭定律、氧化理论、定比定律、倍比定律、道尔顿原子分子论和阿伏加德罗定律等,使化学成为了一门真正的科学。1869 年俄国化学家门捷列夫把当时已知的 63 种元素按相对原子质量和性质间的递变规律进行排列,发现了元素周期律,奠定了无机化学的基础。19 世纪下半叶,由于电子和放射性的发现,人们对微观世界有了进一步的认识,物质结构理论得到了迅猛发展。近百年来,借助于数学、物理学、计算机科学和现代科学技术的成果,化学在各个方面取得了突飞猛进的发展。今天的化学已经经历了由描述到推理、定性到定量、宏观到微观、静态到动态的发展过程,正在向分子设计和分子工程领域发展,形成了一个完整的化学体系。化学作为一级学科,按研究对象或目的不同,又细分为:无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子物理与化学等二级学科。20 世纪后半叶,特别是近 20 多年来,化学的发展日新月异,形成了许多应用化学的新分支和边缘学科,如工业化学、农业化学、地球化学、药物化学、放射化学、激光化学、核化学、环境化学、天体化学、宇宙化学和化学信息学等。

(3) 化学的作用和前沿展望 化学与人类文明进步息息相关。在国际上还

通常以化学工业作为衡量一个国家发展程度的标志之一。化学在为人类提供食物、开发能源、防治疾病、保护生态环境、增强国防实力和保障国家安全等方面都起着重要的作用。现代社会发展的六大基础都与化学密切相关。20 世纪的六大技术发明无一不是由化学合成技术作为物质基础而发展起来的。化学与农业科学的发展也密切相关。土壤改良、作物栽培、良种繁育、农业环保、野生资源与开发、农林副产品的加工与利用、动物免疫,以及农药、植物生长调节剂、饲料添加剂等的研制都需要运用化学的知识和操作技术。

(4) 普通化学的任务 普通化学是化学学科的导论,作为高等农林院校的基础课程之一,主要是介绍对其他化学课有普遍意义的基本化学理论,其任务是在中学化学的基础上,掌握近代化学基本理论、基本知识和基本技能,提高发现问题、分析问题和解决实际问题的能力,为今后的学习和工作打下基础。

2. 反应进度

反应进度是描述化学反应进行程度的物理量。设任意反应为



当反应正向进行到某一阶段时,各物质物质的量的变化为 $\Delta n_A, \Delta n_D, \Delta n_G, \Delta n_H$, 按反应进度的定义为

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

式中 B 为反应中任一种物质。 ν_B 为化学计量数 a, d, g, h 。当 B 为反应物时, ν_B 为负值;当 B 为生成物时, ν_B 为正值。 ν_B 是量纲一的量,可为整数,也可分数。

反应进度只与化学反应方程式的写法有关,而与选择反应系统中何种物质无关。反应进度与物质的量具有相同的量纲,SI 单位为 mol。如 $\xi = 1 \text{ mol}$,表明 $a \text{ mol}$ 的物质 A 与 $d \text{ mol}$ 的物质 D 反应,生成 $g \text{ mol}$ 的物质 G 和 $h \text{ mol}$ 的物质 H。因此,在使用反应进度时,必须与具体的反应式相对应。

3. 道尔顿分压定律

将几种互不起反应的理想气体 A, B... 放在同一容器内,根据气体的性质,每种气体都像其单独存在一样,均匀地充满整个容器中。即混合气体的每个组分都占据与混合气体相同的体积,此时每个组分气体产生的压力叫该气体的分压。

1801 年道尔顿经过试验发现,混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。这一规律称为道尔顿分压定律。数学表达式为

$$p = p_A + p_B + \cdots$$

假定某容器中混合理想气体的各组分物质的量分别为 $n_A, n_B, \cdots$, 混合气体

的温度为 T , 容器的体积为 V 。根据理想气体状态方程, 各组分的分压满足:

$$\begin{aligned}p_A V &= n_A R T \\p_B V &= n_B R T \\&\dots\dots\end{aligned}$$

由道尔顿分压定律可知

$$p = p_A + p_B + \dots = (n_A + n_B + \dots) \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V}$$

可以看出, 理想气体状态方程同样适用于多组分的混合气体, 只是此时的 n 是混合气体的各组分物质的量之和。

$$\frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n} = x_A$$

上式中 x_A 为混合气体中组分 A 的摩尔分数。则有

$$\begin{aligned}p_A &= x_A p \\p_B &= x_B p \\&\dots\dots\end{aligned}$$

上式是道尔顿分压定律的另一种表达形式。即某组分气体的分压等于相同温度下混合气体的总压力与该组分气体摩尔分数的乘积。利用道尔顿分压定律, 可求混合气体中任意组分的分压。

1.2 思考与练习题详解

例 0.1 化学对科学技术和工农业生产及自己所学的专业有哪些重要作用?

答: 化学对科学技术发展起着重要的作用。现代社会发展的重要领域——能源、信息、材料、食品、环境和生命都与化学密切相关。20 世纪的重大发明技术——信息技术、生物技术、核科学和核武器技术、航空航天和导弹技术、激光技术, 以及纳米技术无一不是由化学合成技术作为物质基础而发展的。化学与工农业生产更加密切相关。化学工业在工农业生产中发挥着重要的作用, 化学极大地促进了物质资料的生产, 丰富了人民的物质生活, 人类的衣食住行都离不开化学。进行化学实验和建立化学理论, 认识化学变化的规律性, 其目的就是为了开发新能源、新材料。例如硫酸工业在国民经济中占有重要的位置, 硫酸工业是许多工业部门的基础, 它的产量在一定程度上标志着一个国家工业的发达程度; 氨的合成是人类从自然界制取含氮化合物的最重要的方法, 氨也是进一步合成含氮化合物的最重要原料, 合成氨工业是硝酸、硝酸盐和化肥等工业的基础; 氯碱工业是基本化学工业之一, 它的产品烧碱和氯气在国民经济中占有重要地位; 化肥和农药工业极大地促进了农业的增产与农业新品种的

增加。因此可以说,化学工业的发展是工农业生产的直接动力。

例 0.2 何谓相和相变? 将食盐溶于水是否相变?

答: 所谓相是指在系统内部物理性质和化学性质完全均匀的部分,相与相之间在指定的条件下存在着明显的分界面。在界面上,从宏观的角度来看,性质的改变是飞跃式的。

物质从一相转变成另一相时称为相变。

由于食盐和水可互溶,食盐溶于水由固相变成了液相,因此是相变。

例 0.3 什么是反应进度? 为什么要引入反应进度? 反应 $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$, 试说明“反应进度 $\xi = 2 \text{ mol}$ ”时的含义。

答: 反应进度是表示化学反应进行程度的物理量,它具有与物质的量相同的量纲,SI 单位为 mol,用符号 ξ 表示。引入了反应进度,使涉及化学反应的量纲和单位的标准化前进了一大步,能很好地解决文献、教材中出现的一系列量在量纲上出现的困难和矛盾。 $\xi = 2 \text{ mol}$, 表明参加化学反应的各物质的物质的量,为化学反应方程式中各化学计量数的 2 倍。即 1 mol 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 与 3 mol 的 $\text{H}_2(\text{g})$ 完全反应,生成 2 mol 的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 。

例 0.4 什么是分压? 道尔顿分压定律的内容和数学表达式是什么? 可以用几种方法计算分压?

答: 混合气体的每个组分都占据与混合气体相同的体积,此时每个组分气体产生的压力叫该气体的分压。

道尔顿分压定律:在一定温度下,气体混合物的总压等于其中各组分气体的分压之和,数学表达式为 $p = p_A + p_B + \dots$;还可以表述为:某组分气体的分压等于相同温度下混合气体的总压与该组分气体摩尔分数的乘积,数学表达式为 $p_A = x_A p$, $p_B = x_B p$, $\dots$

计算的方法:① 由总压计算分压: $p_A = p - p_B - \dots$

② 由摩尔分数计算分压: $p_A = x_A p$

例 0.5 在体积为 25 dm^3 的容器中盛有 22 g CO_2 和 8.0 g O_2 ,混合气体的温度为 298 K,计算混合气体的总压和各组分气体的分压。若在恒定总体积的情况下再加入 28 g N_2 ,混合气体的总压及 CO_2 和 O_2 的分压各有什么变化?

$$\text{解: } n(\text{CO}_2) = \frac{m}{M} = \frac{22 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}; \quad n(\text{O}_2) = \frac{m}{M} = \frac{8.0 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.25 \text{ mol}$$

$$pV = nRT$$

$$p_{\text{总}} = \frac{(0.5 + 0.25) \text{ mol} \times 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{25 \text{ dm}^3} = 74.33 \text{ kPa}$$

$$p(\text{CO}_2) = p_{\text{总}} x(\text{CO}_2) = 74.33 \text{ kPa} \times \frac{0.5 \text{ mol}}{0.5 \text{ mol} + 0.25 \text{ mol}} = 49.55 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = p_{\text{总}} x(\text{O}_2) = 74.33 \text{ kPa} \times \frac{0.25 \text{ mol}}{0.5 \text{ mol} + 0.25 \text{ mol}} = 24.78 \text{ kPa}$$

$$\text{在恒定总体积的情况下: } n(\text{N}_2) = \frac{m}{M} = \frac{28 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

$$pV = nRT$$

$$p_{\text{总}} = \frac{(0.5 + 0.25 + 1) \text{ mol} \times 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{25 \text{ dm}^3} = 173.43 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = p_{\text{总}} x(\text{N}_2) = 173.43 \text{ kPa} \times \frac{1 \text{ mol}}{(0.5 + 0.25 + 1) \text{ mol}} = 99.10 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = p_{\text{总}} x(\text{O}_2) = 173.43 \text{ kPa} \times \frac{0.25 \text{ mol}}{(0.5 + 0.25 + 1) \text{ mol}} = 24.78 \text{ kPa}$$

$$p(\text{CO}_2) = p_{\text{总}} x(\text{CO}_2) = 173.43 \text{ kPa} \times \frac{0.5 \text{ mol}}{(0.5 + 0.25 + 1) \text{ mol}} = 49.55 \text{ kPa}$$

例 0.6 将 N_2 和 O_2 以体积比 3:1 混合,混合气体的总压为 100 kPa,求 N_2 和 O_2 的分压各是多少?

解: 由题意可假设混合前气体是等温等压状态,则:

$$\frac{V(\text{N}_2)}{V(\text{O}_2)} = \frac{n(\text{N}_2)}{n(\text{O}_2)} = \frac{3}{1}$$

混合气体中 N_2 的摩尔分数为

$$x(\text{N}_2) = \frac{3 \text{ mol}}{1 \text{ mol} + 3 \text{ mol}} = 0.75$$

同理,混合气体中 O_2 的摩尔分数为

$$x(\text{O}_2) = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol} + 3 \text{ mol}} = 0.25$$

$$p(\text{N}_2) = x(\text{N}_2) p_{\text{总}} = 0.75 \times 100 \text{ kPa} = 75 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = x(\text{O}_2) p_{\text{总}} = 0.25 \times 100 \text{ kPa} = 25 \text{ kPa}$$

例 0.7 298 K 时在水面上收集 0.5 dm^3 的氧气。已知此时气体的总压为 98.75 kPa,水的饱和蒸气压为 3.17 kPa,求:

(1) 该温度下氧气的分压;

(2) 氧气的质量是多少?

解: $p(\text{O}_2) = p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O}) = 98.75 \text{ kPa} - 3.17 \text{ kPa} = 95.58 \text{ kPa}$

$$pV = nRT = \frac{mRT}{M}$$

$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{95.58 \text{ kPa} \times 0.5 \text{ dm}^3 \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0.62 \text{ g}$$

例 0.8 某容器内盛有 CO_2 和 CO ,其质量比为 1:4,求两种气体的分压比为多少?

解: 假设容器内盛有 CO_2 的质量为 1 g, CO 的质量为 4 g。

$$p(\text{CO}_2) = p_{\text{总}} x(\text{CO}_2) \quad \text{①}$$

$$p(\text{CO}) = p_{\text{总}} x(\text{CO}) \quad \text{②}$$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO}_2) + n(\text{CO})} = \frac{\frac{1 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{1 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{4 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$x(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2) + n(\text{CO})} = \frac{\frac{4 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{1 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{4 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$\frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = \frac{x(\text{CO}_2)}{x(\text{CO})} = \frac{7}{44}$$

Example 0.9 Suppose 40.0 cm³ of hydrogen and 50.0 cm³ of nitrogen, each at STP, are transferred to the same container. What is the pressure of the mixture in atm at 0 °C if the volume of the container is

- 90 cm³?
- 155 cm³?
- 75 cm³? (STP; standard temperature and pressure)

Answer: According to the ideal gas equation: $pV = nRT$, $pV = p'V'$

- H₂ partial pressure: $100 \text{ kPa} \times 40 \text{ cm}^3 = p'(\text{H}_2) \times 90 \text{ cm}^3$ $p'(\text{H}_2) = 44.44 \text{ kPa}$
 N₂ partial pressure: $100 \text{ kPa} \times 50 \text{ cm}^3 = p'(\text{N}_2) \times 90 \text{ cm}^3$ $p'(\text{N}_2) = 55.56 \text{ kPa}$
 Total gas pressure: $p_{\Sigma} = p'(\text{H}_2) + p'(\text{N}_2) = 100 \text{ kPa}$
- H₂ partial pressure: $100 \text{ kPa} \times 40 \text{ cm}^3 = p'(\text{H}_2) \times 155 \text{ cm}^3$ $p'(\text{H}_2) = 25.81 \text{ kPa}$
 N₂ partial pressure: $100 \text{ kPa} \times 50 \text{ cm}^3 = p'(\text{N}_2) \times 155 \text{ cm}^3$ $p'(\text{N}_2) = 32.26 \text{ kPa}$
 Total gas pressure: $p_{\Sigma} = p'(\text{H}_2) + p'(\text{N}_2) = 58.07 \text{ kPa}$
- H₂ partial pressure: $100 \text{ kPa} \times 40 \text{ cm}^3 = p'(\text{H}_2) \times 75 \text{ cm}^3$ $p'(\text{H}_2) = 53.33 \text{ kPa}$
 N₂ partial pressure: $100 \text{ kPa} \times 50 \text{ cm}^3 = p'(\text{N}_2) \times 75 \text{ cm}^3$ $p'(\text{N}_2) = 66.67 \text{ kPa}$
 Total gas pressure: $p_{\Sigma} = p'(\text{H}_2) + p'(\text{N}_2) = 120 \text{ kPa}$

Example 0.10 Suppose 35.0 cm³ of oxygen at 85 °C and 92.0 kPa is added to a 40.0 cm³ container that already contains carbon dioxide at 40 °C and 70.0 kPa. If the temperature of the final mixture is brought to 55 °C, what is the final pressure in kPa?

Answer: According to the ideal gas equation: $\frac{pV}{T} = \frac{p'V'}{T'}$

$$\text{O}_2 \text{ partial pressure: } \frac{92 \text{ kPa} \times 35 \text{ cm}^3}{(85 + 273) \text{ K}} = \frac{p' \times 40 \text{ cm}^3}{(55 + 273) \text{ K}} \quad p' = 73.75 \text{ kPa}$$

$$\text{CO}_2 \text{ partial pressure: } \frac{70 \text{ kPa} \times 40 \text{ cm}^3}{(40 + 273) \text{ K}} = \frac{p' \times 40 \text{ cm}^3}{(55 + 273) \text{ K}} \quad p' = 73.35 \text{ kPa}$$

$$\text{Total gas pressure: } p_{\Sigma} = p'(\text{O}_2) + p'(\text{CO}_2) = 147.1 \text{ kPa}$$

第1章 化学热力学初步

1.1 内 容 提 要

本章主要讨论的是化学反应中能量的变化规律和化学反应进行方向的判断,其理论依据是热力学第一定律和热力学第二定律。由于化学反应通常在定温定压下进行,所以实际是用吉布斯自由能变作为反应方向的判据。

(1) 基本概念:系统与环境、状态与状态函数、过程与途径、热和功、热力学能、热力学的标准状态。

(2) 热力学第一定律: $\Delta U = Q + W$

(3) 化学反应热效应:

① 定容反应热(Q_V): $Q_V = \Delta U$

② 定压反应热(Q_p): $Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$

③ Q_p 与 Q_V 之间的关系: $Q_p = Q_V + p\Delta V = Q_V + \Delta nRT$

(4) 化学反应热效应的计算:

① 热化学定律——盖斯定律:一个反应在定压或定容条件下,不管是一步完成还是分几步完成,其反应的热效应相同。

② 标准摩尔生成焓计算化学反应的标准摩尔焓变: $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus$

③ 标准摩尔燃烧焓计算化学反应的标准摩尔焓变: $\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_{m,B}^\ominus$

(5) 热力学第三定律:在绝对零度时,任何纯物质完美晶体的熵都等于零。

(6) 化学反应的标准摩尔熵变的计算: $\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus$

(7) 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变($\Delta_r G_m^\ominus$)的计算:

① 298 K 下 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算: $\Delta_r G_m^\ominus (298 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus (298 \text{ K})$

② 任意温度下 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算: $\Delta_r G_m^\ominus (T) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$

(8) 吉布斯-亥姆霍兹方程: $\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S$, 标准状态下: $\Delta_r G_m^\ominus (T) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$

(9) 过程自发性判据

① 孤立体系熵判据(热力学第二定律):

$$\Delta S_{\text{孤}} \begin{cases} > 0 & \text{自发过程} \\ = 0 & \text{平衡态} \\ < 0 & \text{非自发过程} \end{cases}$$

② 封闭系统吉布斯自由能判据:

$$\Delta G \begin{cases} < 0 & \text{正向自发进行} \\ = 0 & \text{处于平衡态} \\ > 0 & \text{正向不能自发进行} \end{cases}$$

1.2 思考与练习题详解

例 1.1 什么是系统? 根据系统与环境的关系, 可将系统分为哪几类? 下列系统各属于什么系统?

- (1) 水在烧杯中蒸发;
- (2) 室温时, 酸碱溶液的中和反应;
- (3) 甲烷在密闭、绝热、无形变的容器中燃烧。

答: 把所研究的物质部分称为系统。根据系统与环境的关系, 可将系统分为敞开系统, 封闭系统和孤立系统。(1) 敞开系统; (2) 封闭系统; (3) 孤立系统。

例 1.2 什么叫状态函数? 它有何特点? Q, W, H, U, S, G 中哪些是状态函数? 哪些不是状态函数? 并比较 Q, W 的异同点。

答: 描述系统状态的数学函数称为状态函数。其特点为: (1) 状态函数是状态的单值函数。(2) 状态函数之间相互联系。(3) 系统的状态发生变化, 状态函数的改变量只与变化的始态和终态有关, 与所经历的途径无关。

H, U, S, G 是状态函数。 Q, W 不是状态函数。

Q, W 的相同点: 二者的数值和过程有关, 不是系统本身的性质, 都不是状态函数。不同点: Q 是由于系统和环境之间由于温度不同而传递的能量。 W 是由于系统和环境之间除热以外传递的其他能量总称。

例 1.3 化学热力学中所说的“标准状态”意指什么? 为什么要规定标准状态? 它与理想气体的标准状况有什么不同?

答: 热力学中的 U, H 等为状态函数。各种物质在不同系统中有不同的状态, 状态函数都有不同的数值。但这些状态函数的绝对值是无法确定的, 为了能比较它们的相对值, 需要规定一个状态作为比较的标准, 相当于选择一个大家都认可的基线, 就如我们选择海平面作为海拔高度的零点一样。对各种物质规定一个共同的标准, 即化学热力学中所说的“标准状态”, 简称为标准态。用符号“ $^\circ$ ”表示。我国国家标准规定, 所谓标准状态, 是在温度为 T 和标准压力 p° (100 kPa) 下该物质的状态。而理想气体的标准状况在温度 T 为 273 K, 压力为

101.325 kPa 时的状态。二者之间有不同。

例 1.4 如何根据标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来判断自发反应的方向? 并说明温度对化学反应方向的影响?

答: $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 反应正向自发进行;

$\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 反应逆向自发进行;

$\Delta_r G_m^\ominus = 0$, 反应处于平衡态。

根据吉布斯-亥姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)方程, 标准状态下

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

① $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$, 恒有 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 在任意温度下, 反应都能正向自发进行;

② $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$, 恒有 $\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 在任意温度下, 反应都不能正向自发进行;

③ $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$, 若使 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 需 $T > \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus}$, 故反应在高温下自发进行, 低温下

非自发进行;

④ $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$, 若使 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 需 $T < \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus}$, 故反应在低温下正向自发进行, 高温下非自发进行。

例 1.5 不需查表, 判断下列过程中, 系统是熵增还是熵减?

(1) KNO_3 溶于水;

(2) $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$;

(3) $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) = 2\text{CuO}(\text{s}) + 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$;

(4) 石灰石分解。

解: (1) 熵增加。

(2) 熵减小。

(3) 熵增加。

(4) 熵增加。

例 1.6 有一系统对外膨胀做功 101.2 J, 系统的温度下降了, 其热力学能减少 10 J, 问此系统吸热还是放热?

解: 根据热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$, $Q = \Delta U - W = -10 \text{ J} - (-101.2 \text{ J}) = 91.2 \text{ J}$, 系统吸热。

例 1.7 实验测得 1 mol 的丙二酸 $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$ 在 298 K 时在热量计中完全燃烧放出热量 865.68 kJ, 求 1 mol 丙二酸完全燃烧时的 ΔU 、 Q_p 、 ΔH 。

解: $\text{CH}_2(\text{COOH})_2(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

在热量计中测出的热效应是定容热效应, 所以

$$Q_V = \Delta U = -865.68 \text{ kJ}$$

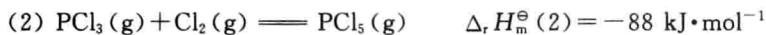
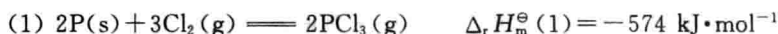
$$Q_p = Q_V + \Delta nRT$$

$$= -865.68 \text{ kJ} + [(3-2) \text{ mol} \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}]$$

$$= -863.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = Q_p = -863.2 \text{ kJ}$$

例 1.8 已知在温度为 298 K、压力为 100 kPa 下:



试求: (3) $2\text{P}(\text{s}) + 5\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{PCl}_5(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(3)$ 。

解: 化学反应(3) = (1) + 2 × (2)

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(3) &= \Delta_r H_m^\ominus(1) + 2 \times \Delta_r H_m^\ominus(2) \\ &= -574 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times (-88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -750 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

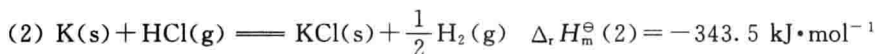
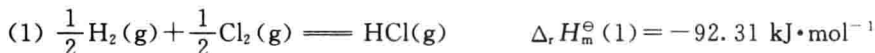
例 1.9 求在 298 K, 100 kPa 时, 下列反应的反应热。



已知 $\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ -46.11 0 90.25 -241.82

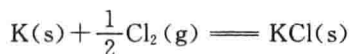
$$\begin{aligned} \text{解: } \Delta_r H_m^\ominus &= [6\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g})] - [4\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) + 5\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})] \\ &= [6 \times (-241.82) + 4 \times 90.25] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad - [4 \times (-46.11) + 5 \times 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -905.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 1.10 已知在 298 K, 标准状态下:



计算 KCl(s) 的标准摩尔生成焓。

解: 反应(1) + (2) 可得



$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{KCl}, \text{s}) &= \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(1) + \Delta_r H_m^\ominus(2) \\ &= -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-343.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -435.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 1.11 辛烷 $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$ (汽油的主要成分) 完全燃烧时放出热量 $5512 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算辛烷的标准摩尔生成焓。

解: 标准状态下反应式:



$$\begin{aligned} \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) &= \Delta_r H_m^\ominus = [8\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 9\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \\ &\quad - \left[\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) + \frac{25}{2}\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \right] \end{aligned}$$

查表并代入已知条件可得

$$\begin{aligned} -5512 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= [8 \times (-393.51) + 9 \times (-285.83)] - \left[\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) + \frac{25}{2} \times 0 \right] \\ \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) &= -208.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 1.12 已知反应和有关热力学数据: