

配浙大普通化学教研组第六版教材·高教版

PUTONG HUAXUE FUDAO JI XITI DAAN

普通化学 辅导及习题答案

杨雪凤 张微 隋欣○主编 汪颖军○主审

HEUP 哈爾濱工程大學出版社

普通化学辅导及习题解答

(配浙大普通化学教研组第六版教材·高教版)

主 编 杨雪凤 张 微 隋 欣
主 审 汪颖军



HEUP 哈爾濱工程大學出版社

内 容 简 介

本书是以浙江大学普通化学教研组编写的《普通化学》(第六版)教材为依据而编写的辅助教材。全书可分为两部分,第一部分按照材料的章节,设置了主要内容、习题解析和拓展训练;第二部分包括十二套模拟试题,这些试题可以帮助学习者在短期内熟练掌握各个知识点。

本书可作为非化学专业学习者的辅导用书。

图书在版编目(CIP)数据

普通化学辅导及习题解答/杨雪凤,张微,隋欣主编. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社,2017. 8
ISBN 978 - 7 - 5661 - 1567 - 6

I . ①普… II . ①杨… ②张… ③隋… 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(2017)第 188543 号

选题策划 王洪菲

责任编辑 张淑娜

封面设计 博鑫设计

出版发行 哈尔滨工程大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号

邮政编码 150001

发行电话 0451 - 82519328

传 真 0451 - 82519699

经 销 新华书店

印 刷 哈尔滨久利印刷有限公司

开 本 787mm × 960mm 1/16

印 张 10

字 数 219 千字

版 次 2017 年 8 月第 1 版

印 次 2017 年 8 月第 1 次印刷

定 价 26.80 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前　　言

普通化学是一门关于物质及其变化规律的基础课,是培养理工农医专业学生基本科学素质的课程。学生在短时间的普通化学学习过程中会遇到很多困难,不能将课堂上理论的学习与实际问题联系起来,表现“理论似懂非懂,一见习题就蒙”的状态。为此,本书将理论与习题紧密联系,举一隅而三反,既夯实了理论知识,又提高了解题能力。

本书是以浙江大学普通化学教研组编写的《普通化学》(第六版)教材为依据编写的辅助教材,且主要针对的是非化学专业的48学时理论学习的大学生。本书的主要内容包括:每章的主要学习内容,教材中的习题解析,每章的拓展训练及解答和模拟试题及解答。

本书由东北石油大学的杨雪凤、张微、隋欣和崔爱蕾共同编写,杨雪凤负责全书的统稿与定稿;由东北石油大学汪颖军教授主审。

由于编者水平有限及编写时间仓促,书中难免出现错误之处,希望读者给予批评指正。

编　者

2016年12月

目 录

第1章 热化学与能源	1
1.1 主要内容	1
1.2 习题解析	3
1.3 拓展训练	9
1.4 拓展训练答案	10
第2章 化学反应的基本原理与大气污染控制	11
2.1 主要内容	11
2.2 习题解析	17
2.3 拓展训练	26
2.4 拓展训练答案	28
第3章 水溶液化学	29
3.1 主要内容	29
3.2 习题解析	32
3.3 拓展训练	39
3.4 拓展训练答案	41
第4章 电化学与金属腐蚀	42
4.1 主要内容	42
4.2 习题解析	46
4.3 拓展训练	56
4.4 拓展训练答案	58
第5章 物质结构基础	59
5.1 主要内容	59
5.2 习题解析	63

5.3 拓展训练	66
5.4 拓展训练答案	68
模拟试题	69
模拟试题(一)	69
模拟试题(一)答案	73
模拟试题(二)	76
模拟试题(二)答案	80
模拟试题(三)	82
模拟试题(三)答案	87
模拟试题(四)	90
模拟试题(四)答案	94
模拟试题(五)	97
模拟试题(五)答案	102
模拟试题(六)	104
模拟试题(六)答案	109
模拟试题(七)	112
模拟试题(七)答案	116
模拟试题(八)	119
模拟试题(八)答案	124
模拟试题(九)	127
模拟试题(九)答案	132
模拟试题(十)	135
模拟试题(十)答案	139
模拟试题(十一)	142
模拟试题(十一)答案	145
模拟试题(十二)	148
模拟试题(十二)答案	151
参考文献	154

第1章 热化学与能源

1.1 主要内容

1. 系统与环境

把我们所要研究的内容称为系统；系统以外的物质和空间称为环境。

根据系统与环境的关系，把系统分为以下三种。

开放系统(敞开系统)：系统和环境之间既有物质交换又有能量交换。

封闭系统：系统和环境之间只有能量交换没有物质交换。

隔离系统(孤立系统)：系统和环境之间既没有物质交换也没有能量交换。

2. 相

系统中具有相同的物理性质和化学性质的均匀部分称为相。

相有气相、液相和固相三种。系统中无论有多少种气相都为一个气相；互溶的液体为一个液相；有多少种固体就有多少个固相(合金除外)。

※注意相与组分的区别。

3. 状态与状态函数

系统的各种宏观性质的综合表现即为状态，用来描述系统的这些宏观性质的物理量称为状态函数。

状态函数的重要性质：状态一定，其值一定；状态函数的变化量只与始态和终态有关，与变化途径无关。

状态函数分为广度性质状态函数(具有加和性)和强度性质状态函数(不具有加和性)。

与状态函数对应的就是途径函数，途径函数的变化量就是与具体的变化途径有关，目前我们所说的途径函数就是功 w 和热 q 。

4. 化学计量数 ν

对于一般的化学反应 $aA + bB = gG + dD$ 则有 $\nu_A = -a, \nu_B = -b, \nu_G = g, \nu_D = d$ 。

5. 反应进度 ξ

以反应作为一个整体表示反应进行的程度,它的定义式为 $\xi = dn_B / \nu_B$ 。

计算式为 $\xi = \Delta n_B / \nu_B$ 。当反应进度 $\xi = 1$ mol 时,该反应称为摩尔反应。

6. 功 w 和热 q

它们是系统与环境之间的能量传递方式,系统内部不讨论功和热。热 q 是系统与环境之间由于存在温度差而交换的能量,若系统吸热,热 q 为正值,若系统放热,热 q 为负值;系统与环境之间除热以外的其他形式传递的能量都叫做功,以 w 表示。若环境对系统做功, w 为正值,若系统对环境做功, w 为负值。功分为体积功 $w_{体}$ 和非体积功 w' ,除了体积功,其他形式功都为非体积功。

7. 热力学能 U

也称为内能,是指系统内各种微观粒子的平动能、转动能、振动能以及粒子间和粒子内部各种相互作用能的总和。热力学能是广度状态函数,其绝对值无法测量。

8. 热力学第一定律表达式

$\Delta U = w + q$,适用于封闭系统。

9. 反应热与焓

封闭系统、不做非体积功、定容条件下有: $\Delta U = q_V$, q_V 为定容反应热,可以用弹式热量计精确测量。

封闭系统、不做非体积功、定压条件下有: $\Delta U = w_V + q_p$, q_p 为定压反应热, $w_V = -p \cdot \Delta V$,得到 $q_p := \Delta U + p \cdot \Delta V$ 。

令 H (焓) = $U + pV$,即 $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$,即有 $q_p = \Delta H$ 。

10. q_p 和 q_V 的关系

$$\begin{aligned} q_p - q_V &= p \cdot \Delta V = \sum \Delta n_B(g) \cdot RT = \xi \sum \Delta \nu_B(g) \cdot RT \\ q_{p,m} - q_{V,m} &= \sum \Delta \nu_B(g) \cdot RT \end{aligned}$$

11. 盖斯定律

封闭系统、不做非体积功、定压或定容条件下,总反应的热效应只与反应的始态和终

态有关,而与反应的变化途径无关。

12. 标准状态

任一温度下,某系统中表现出理想气体状态的纯气体分压或固态和纯液态物质的外压均等于标准压力($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$),或标准压力下溶液态物质的浓度等于标准浓度($c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),我们就说该系统处于标准状态。

13. 物质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$

标准状态下,由指定单质生成单位物质的量的某纯物质时的焓变,就是该纯物质的标准摩尔生成焓,一般反应温度取 298.15 K。

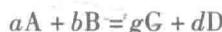
※注意对指定单质的理解。物质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的代数值越小,该物质的键能越大,对热越稳定。

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{指定单质}, 298.15 \text{ K}) = 0$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 0$$

14. 标准摩尔焓变

对于一般化学反应



则该反应的标准摩尔焓变

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = g\Delta_f H_m^\ominus(\text{G}, 298.15 \text{ K}) + d\Delta_f H_m^\ominus(\text{D}, 298.15 \text{ K}) - a\Delta_f H_m^\ominus(\text{A}, 298.15 \text{ K}) - b\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, 298.15 \text{ K})$$

或者记为

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, 298.15 \text{ K})$$

反应的标准摩尔焓变

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

1.2 习题解析

1. 是非题

(1) - (2) - (3) + (4) -

2. 选择题

(1)c (2)d (3)a (4)a (5)a (6)d

3. $140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. 0.5 g 的苯甲酸燃烧所放出的热量为

$$(0.5/122 \times 3226) \text{ kJ} = 13.22 \text{ kJ}$$

水和钢弹组件所吸收的总热量为

$$(C_b + 4.18 \times 1209) \times (298.59 - 296.35) = 13.22 \times 1000$$

解得 $C_b = 848.16 \text{ J} \cdot \text{k}^{-1}$ 。5. 3.8 g 葡萄糖放出的热量为 $3.8/180 \times 2820 \text{ kJ} = 59.53 \text{ kJ}$, 所以可获得的肌肉活动的能量为 $59.53 \times 30\% \text{ kJ} = 17.86 \text{ kJ}$ 。6. $-16.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 7. 解 由于该反应是不做非体积功、定压下进行, 所以该反应的摩尔蒸发热即为摩尔定压反应热, 可得 $q_{p,m} = 39.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以 $\Delta_r H_m = q_{p,m} = 39.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据焓的定义式可得

$$\begin{aligned}\Delta_r U_m &= \Delta_r H_m - (p \cdot \Delta V)_m \\ &= \Delta_r H_m - \sum \Delta n_B(g) \cdot RT \\ &= [39.2 - (1 \times 8.314 \times 351)/1000] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 36.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}w_{V,m} &= -(p \cdot \Delta V)_m = [-(-1 \times 8.314 \times 351)/1000] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -2.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

8. 解 根据 $q_p - q_V = p \cdot \Delta V = \sum \Delta n_B(g) \cdot RT = \xi \sum \Delta \nu_B(g) \cdot RT$, 所以(1)有区别,(2)没有区别,(3)有区别,(4)没有区别。9. 解 根据 $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$, 即 $\Delta H - \Delta U = p \cdot \Delta V = \sum \Delta n_B(g) \cdot RT$, 所以(1) 的 $\Delta H - \Delta U = (2+2) \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (25+273.15) \text{ K} = 9915.28 \text{ J}$ 。(2) 的 $\Delta H - \Delta U = (2-1-1) \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} = 0$ 。(3) 的 $\Delta H - \Delta U = 5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15 - 78) \text{ K} = 8112.39 \text{ J}$ 。(4) 的 $\Delta H - \Delta U = 0 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} = 0$ 。

10. 解 (1) 查附录^①3 得数据: $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -46.11 \quad 0 \quad 0 \quad -285.83$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\text{ K}) \\ &= 6 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1, 298.15\text{ K}) + 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}, 298.15\text{ K}) - \\ &\quad 4 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}, 298.15\text{ K}) - 3 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{ K}) \\ &= [6 \times (-285.83) + 2 \times 0 - 4 \times (-46.11) - 3 \times 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1530.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2) 查附录3 得数据: $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$

$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 226.73 \quad 0 \quad 52.26$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\text{ K}) \\ &= 1 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}, 298.15\text{ K}) - 1 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{ K}) - \\ &\quad 1 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{ K}) \\ &= (1 \times 52.26 - 1 \times 0 - 1 \times 226.73) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -174.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(3) 查附录3 得数据: $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq})$

$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -46.11 \quad 0 \quad -132.43$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\text{ K}) \\ &= 1 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_4^+, \text{aq}, 298.15\text{ K}) - \\ &\quad 1 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15\text{ K}) - 1 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}, 298.15\text{ K}) \\ &= [1 \times (-132.43) - 1 \times 0 - 1 \times (-46.11)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -86.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(4) 查附录3 得数据: $\text{Fe}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 0 \quad 64.77 \quad -89.1 \quad 0$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\text{ K}) \\ &= 1 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}^{2+}, \text{aq}, 1, 298.15\text{ K}) + \\ &\quad 1 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}, \text{s}, 298.15\text{ K}) -\end{aligned}$$

^① 本书所指附录均为浙江大学普通化学教研组编写的《普通化学》(第六版)书末附录。

$$\begin{aligned}
 & 1 \times \Delta_f H_m^\ominus (\text{Cu}^{2+}, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) - \\
 & 1 \times \Delta_f H_m^\ominus (\text{Fe}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) \\
 & = [1 \times (-89.1) + 1 \times 0 - 1 \times 64.77 - 1 \times 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 & = -153.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

11. 解 查附录3得数据: $\text{CH}_4(\text{g}) + 4\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CCl}_4(\text{l}) + 4\text{HCl}(\text{g})$

$$\Delta_f H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -74.81 \quad 0 \quad -135.44 \quad -92.307$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{B}, 298.15 \text{ K}) \\
 &= [4 \times (-92.307) + 1 \times (-135.44) - 4 \times 0 - \\
 &\quad 1 \times (-74.81)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -429.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

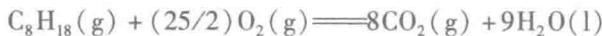
$$\begin{aligned}
 \Delta_r U_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) - (p \cdot \Delta V)_m \\
 &= \Delta_r H_m^\ominus \sum \Delta \nu_B (\text{g}) \cdot RT \\
 &= [-429.86 - (4 - 4 - 1) \times 8.314 \times 298.15 / 1000] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -427.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 w_{V,m} &= -(P \Delta V)_m = -\sum \Delta \nu_B (\text{g}) \cdot RT \\
 &= -[(4 - 4 - 1) \times 8.314 \times 298.15 / 1000] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 2.479 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

12. 解 因为弹式热量计测量就是定容反应热, 所以该反应的

$$q_{V,m} = [-47.79 / (1/114)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5448.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

正辛烷燃烧反应为



$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= q_{p,m} = q_{V,m} + \sum \Delta \nu_B (\text{g}) \cdot RT \\
 &= [-5448.06 + (8 - 1) \times 8.314 \times 298.15 / 1000] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -5461.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

13. 解 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta_f H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -1206.92 \quad -635.09 \quad -393.509$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{B}, 298.15 \text{ K}) \\
 &= [1 \times (-393.509) + 1 \times (-635.09) - 1 \times (-1206.92)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$= 178.321 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

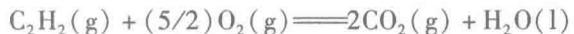
所以煅烧 1 000 kg 石灰石所需热量

$$q = (178.321 \times 1000 \times 10^3 / 100) \text{ kJ} = 1.783 \times 10^6 \text{ kJ}$$

标准煤的热值为 29.3 MJ · kg⁻¹, 则理论上耗煤量为

$$1.783 \times 10^6 / 29.3 \times 1000 \text{ kg} = 60.85 \text{ kg}$$

14. 解



$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 226.73 \quad 0 \quad -393.509 \quad -285.83$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K}) \\ &= [2 \times (-393.509) + 1 \times (-285.83) - 1 \times 226.73] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1299.578 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 52.26 \quad 0 \quad -393.509 \quad -285.83$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K}) \\ &= [2 \times (-393.509) + 2 \times (-285.83) - 1 \times 52.26] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1410.938 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

所以乙烯完全燃烧放出更多的热量。

15. 解 查附录 3 得下列反应中各个物质的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 如下:

$$2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 16\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) \longrightarrow 4\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 11\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$$

$$-1490.3 \quad 0 \quad -277.69 \quad -1999.1 \quad -285.83 \quad -484.5$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K}) \\ &= [4 \times (-1999.1) + 11 \times (-285.83) + 3 \times (-484.5) - \\ &\quad 2 \times (-1490.3) - 3 \times (-277.69)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -8780.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

16. 解



$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -74.81 \quad 0 \quad -393.509 \quad -285.83$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K}) \\ &= [1 \times (-393.509) + 2 \times (-285.83) - \\ &\quad 1 \times (-74.81)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$= -890.353 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$q_{p,m} = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -890.353 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$q_{V,m} = q_{p,m} - \sum \Delta \nu_B(g) \cdot RT$$

$$= [-890.353 - (1-1-2) \times 8.314 \times 298.15 / 1000] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -885.393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

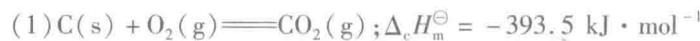
$$q_{p,m} - q_{V,m} = \sum \Delta \nu_B(g) \cdot RT = [(1-1-2) \times 8.314 \times 298.15 / 1000] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -4.958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$q_{V,m}$ 与 $q_{p,m}$ 差别的产生就是因为定压过程中, 环境对系统做了体积功。

17. 解 标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 的定义: 在温度 T 下, 单位物质的量的某纯物质完全氧化成相同温度下的指定产物时的标准摩尔焓变。所谓指定产物, C 和 H 元素完全氧化的指定产物是 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; 对于其他元素, 一般会注明。

那么依题意, 我们可以写出以下三个热化学方程式:



(1) 和 (2) 两个热化学方程式也都正符合物质的标准摩尔生成焓的定义, 所以可知

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{C, s}, 298.15) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, l}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298.15) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而(3)反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -890.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 同时

(3)反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15 \text{ K}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, l}, 298.15 \text{ K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}, 298.15 \text{ K})$

所以可得

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -74.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

18. 解 氢化焓是指一摩尔的不饱和烃催化加氢生成饱和烃时的焓变值。氢化焓的代数值越小, 这种不饱和烃越不稳定。

苯有三个双键, 理论上其氢化焓是环己烯的三倍, 即为

$$3 \times (-120) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而实际苯的氢化焓为 $-208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 二者的差值即是苯的离域焓, 即

$$-360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-208) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.3 拓展训练

一、填空题

1. 某封闭系统由Ⅰ态到达Ⅱ态,吸收了50 kJ的热又对环境做了30 kJ的功;当该封闭系统由Ⅱ态回到Ⅰ态,环境对系统做了35 kJ的功,那么此变化过程产生的热效应为_____。

2. 反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$;起始时充入20 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和 20 mol $\text{H}_2(\text{g})$, 反应4分钟后氢气的量为8 mol, 则此时该反应的反应进度等于_____ mol; 当该反应的反应进度等于_____ mol 时, 该反应是摩尔反应。

3. 标准状态下, 3 mol 的固态金属镁完全氧化成固态的氧化镁放热 1 805.1 kJ, 则 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{MgO}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = \text{_____ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4. 某开放系统始态时含有稀盐酸、过量的铁粉和少量铜丝, 此时该系统包含_____个相; 完全反应后该系统含有_____种组分。(空气忽略)

5. 某手机锂电池放电做功35 kJ, 放热4 kJ。该过程做的体积功为_____ kJ, 做了非体积功_____ kJ, 系统的 $\Delta U = \text{_____ kJ}$ 。

二、选择题

1. 下列物质中, 其标准摩尔生成焓为零的是()。

- A. $\text{CO}_2(\text{s})$ B. $\text{Br}_2(\text{g})$ C. $\text{F}_2(\text{g})$ D. 白磷 E. $\text{Hg}(\text{g})$

2. 下列各组中全部是广度性质状态函数的是()。

- A. 温度、内能
B. 比热容、体积
C. 焓变、密度
D. 质量、热力学能
E. 压强、体积

3. 下列说法正确的是()。

- A. 物质的标准摩尔生成焓值一定都小于零
B. 任意单质的标准摩尔生成焓值都等于零
C. 弹式热量计可以精确测量定容反应热

- D. 物质的标准摩尔生成焓值是相对值
- E. 某系统中含有氮气和氩气。只有当系统的温度等于 298.15 K 同时氮气和氩气的分压和为 100 kPa 时,该系统才是处于标准状态。
4. 下列说法正确的是()。
- A. 特定条件下 $\Delta H = q_p$, 所以 q_p 是状态函数
 - B. 盖斯定律的成立是有前提条件的
 - C. 某系统含有 $KI(aq)$ 和 $CCl_4(l)$, 加入几滴氯水后, 该系统含有三个相
 - D. 正在充电的电池是个封闭系统

1.4 拓展训练答案

一、填空题

1. -55 kJ 2. 4, 1 3. -601.7 4. 3, 3 5. 0, -35, -39

二、选择题

1. CD 2. D 3. CD 4. BD

第2章 化学反应的基本原理与大气污染

2.1 主要内容

1. 自发反应

不需要外界做功、给定条件下,就能自然而然进行下去的反应。自发反应具有两种倾向:倾向取得最低的能量和倾向取得最大的混乱度。

2. 熵 S

表示系统内组成物质的微观粒子的混乱度,是广度状态函数,单位: $J \cdot K^{-1}$ 。

系统的混乱度越大,其熵值越大。

(1)热力学第二定律:隔离系统中发生的自发反应必伴随着熵的增加,或隔离系统的熵总是趋向于最大值,也称为熵增加原理。

(2)热力学第三定律:绝对零度时,一切纯物质的完美晶体的熵值为零,即 $S(0\text{ K})=0$ 。

(3)物质的标准摩尔熵 S_m^\ominus :标准状态下,单位物质的量的纯物质从绝对温度升到任一温度时的熵变值称为该纯物质的标准摩尔熵,单位: $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。(教材书末附录的物质的标准摩尔熵值的温度变化是 $0\text{ K} \rightarrow 298.15\text{ K}$)

(4)不用查表,物质的标准摩尔熵值大小的比较:

• 同一物质相同温度下其气态熵大于液态熵大于固态熵,即 $S_g > S_l > S_s$ 。

• 同一物质相同的聚集状态下,其熵值随温度升高而增大,即 $S_{\text{高温}} > S_{\text{低温}}$ 。

• 温度和聚集状态相同时,分子或结构复杂的物质的熵大于简单的物质的熵,即 $S_{\text{复杂分子}} > S_{\text{简单分子}}$ 。

• 混合物或溶液的熵值大于相应的纯物质的熵值,即 $S_{\text{混合物}} > S_{\text{纯物质}}$ 。

(5)等温可逆过程中,系统所吸收或放出的热量除以温度等于系统的熵变,即

$$\Delta S = q/T$$

等温可逆过程中,系统所吸收或放出的热量除以温度的相反数等于环境的熵变,即