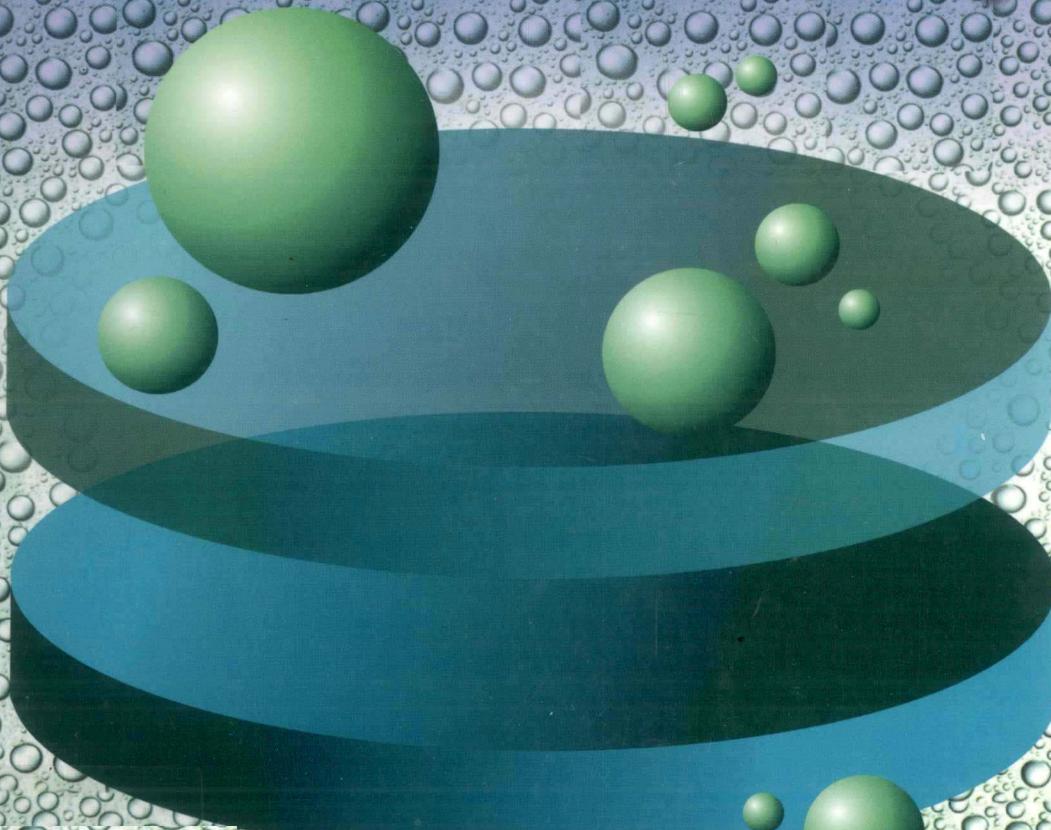


大学化学学习题集

甘孟瑜 曾政权 主编

DAXUE HUAXUE XITIJI



内 容 简 介

本书是国家教育部组织实施的《面向 21 世纪高等工程教育教学内容和课程体系改革计划》03—15 项目“化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践(非化工类专业)”的研究成果之一,是曾政权等编著的《大学化学》(重庆大学出版社,1999 年 8 月第 1 版)教材的配套教学用书。

本书各章由目的要求、思考题和习题三部分组成,所选内容紧密配合大学化学课程的理论教学,同时注意联系社会实际和工程技术实践问题,着力培养学生理论联系实际的能力和课外自学能力。全书严格贯彻法定计量单位,全部习题的演算采用量值计算法。

本书可供高等院校本科各专业学生及职大、夜大、电大、函大等各专业师生作基础化学教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学习题集/甘孟瑜,曾政权主编. —2 版. 重庆:重庆大学出版社,2000.8

ISBN 7-5624-1052-6

I. 大... II. ①甘... ②曾... III. 化学 - 高等学校 - 习题 IV. O6-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 45276 号

大学化学习题集

甘孟瑜 曾政权 主 编

责任编辑:陈晓阳 版式设计:陈晓阳

责任印制:张立全

*
重庆大学出版社出版发行

出版人:张鸽盛

社址:重庆市沙坪坝正街 174 号重庆大学(A 区)内

邮编:400030

电话:(023) 65102378 65105781

传真:(023) 65103686 65105565

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn (市场营销部)

全国新华书店经销

重庆华林天美彩色报刊印务有限公司印刷

*
开本:787×960 1/16 印张:6.25 字数:116 千

2000 年 8 月第 2 版 2004 年 1 月第 6 次印刷

印数:21 001—26 000

ISBN 7-5624-1052-6/O · 120 定价:8.50 元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有 翻印必究

前　言

《大学化学习题集》是教育部组织实施的《面向 21 世纪高等工程教育教学内容和课程体系改革计划》03—15 项目“化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践(非化工类专业)”的研究成果之一。本书在李月熙、甘孟瑜主编的《工科大学化学习题集》基础上,进行了大幅度的修订、充实,并更名为《大学化学习题集》。将其作为曾政权等编著的《大学化学》(重庆大学出版社,1999 年 8 月第 1 版)教材的配套教学用书。

本书以《大学化学》教材的章次为序,每章由目的要求、思考题和习题三部分组成。在内容上紧密配合《大学化学》课程的理论教学,注意巩固、加深和扩展学生对基本概念、基本理论的理解和认识。同时从素质能力培养出发,在习题的选择上力求联系社会实际和工程技术实践问题,把化学与能源、材料、环境、生命科学等论题结合起来,着力培养学生理论联系实际的能力。在解题过程中,注重学生解题思路及运算能力的培养,提高学生分析问题、解决问题的能力。全书保持了原书中严格贯彻法定计量单位,全部习题的演算采用量值计算法的特点。

做习题是学生课外学习的重要环节。我们希望使用本习题集的学生,看完题目后先独立思考、自行解答,然后对照题解进行分析,检查自己的思路、计算是否正确、合理,找出问题之所在。我们多年的实践证明,只要按照上述方法正确使用习题集,对学生的学习将是大有裨益的。

本书由甘孟瑜、曾政权任主编,各章的执笔人分别是甘孟瑜(3、9、10 章)、曾政权(1、5、8 章)、刘咏秋(6、7 章)、曹渊(2、11 章)、张云怀(4、12 章)。全书由中国化学会腐蚀电化学专业委员会委员、重庆大学张胜涛教授审定,并提出了中肯的意见与建议,在此表示衷心感谢。

由于编者水平所限,书中错误和不当之处在所难免,恳请使用本书的师生、读者批评指正。

编　者

2000 年 3 月

目 录

第 1 章	化学热力学基础	1
第 2 章	化学反应速率	16
第 3 章	化学平衡	26
第 4 章	电化学原理及应用	45
第 5 章	原子结构与周期系	58
第 6 章	化学键与分子结构	65
第 7 章	晶体结构	72
第 8 章	环境与化学	76
第 9 章	化学与能源	82
第 10 章	工程材料化学	87
第 11 章	化学与分子生物学	91
第 12 章	现代分析测试技术	92

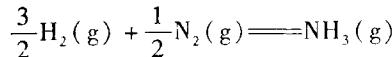
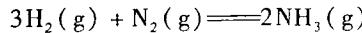
第1章 化学热力学基础

目的要求

了解状态函数的意义。了解化学反应中焓变、熵变及吉布斯函数变在一般条件下的意义。理解等压热效应与焓变的关系。初步掌握化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算。能应用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 或 $\Delta_r G_m^\ominus$ 判断化学反应进行的方向。

思 考 题

1. 说明下列符号的意义： Q 、 W 、 U 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ (298. 15K)、 $\Delta_r H_m^\ominus$ (298. 15K)、 S_m^\ominus (298. 15K)、 $\Delta_r S_m^\ominus$ (298. 15K)、 $\Delta_f G_m^\ominus$ (298. 15K)、 $\Delta_r G_m^\ominus$ (298. 15K)、 $\Delta_r G_m^\ominus$ (TK)
2. 区别下列概念：
 - (1) 体系与环境；
 - (2) 容量性质与强度性质；
 - (3) 等压热效应与等容热效应；
 - (4) 标准熵与化学反应的标准摩尔熵变；
 - (5) 标准生成焓与化学反应的标准焓变。
3. 判断化学反应能否自发进行的判据是什么？能否用焓变或熵变作为衡量反应自发性的判据？为什么？
4. 指出下列过程发生后，体系 ΔS 大于 0 或小于 0？
 - (1) 水结冰；
 - (2) 干冰(固态 CO₂)蒸发；
 - (3) 固体燃料燃烧；
 - (4) AgNO₃ + NaBr → AgBr↓ + NaNO₃。
5. 选出 1~2 个正确的答案()。
 - (A) 下列两个反应的焓变相等

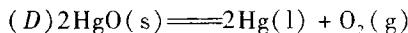
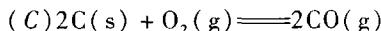
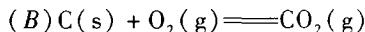
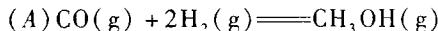


(B) 反应的热效应就是该反应的焓变

(C) 只要 $\Delta_f S_m^\ominus(298, 15\text{K}) > 0$, 无论 $\Delta_f H_m^\ominus(298, 15\text{K})$ 如何, 在足够的高温下, 反应总会自发进行的

(D) C(单质)的标准生成焓为 0

6. 下列反应中, 熵显著增加的反应是()。



7. 在 373.15K 和 $1.013 \times 10^5\text{Pa}$ 时, 液态水蒸发为水蒸气, 体系的热力学函数变为 0 的是()。

(A) ΔH

(B) ΔU

(C) ΔS

(D) ΔG

8. 状态函数的增量只决定于体系的____和_____, 与_____无关。焓 H 、内能 U 、体积功 $P\Delta V$ 和热 Q 中_____不是状态函数。

9. 对于 $\Delta_f H_m^\ominus < 0, \Delta_f S_m^\ominus < 0$ 的反应, 如 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 可以判定温度与反应自发性的关系是_____。

10. 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus(298, 15\text{K}) = -394\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么 $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g})$ 反应的 $\Delta_f H_m^\ominus(298, 15\text{K}) = (\quad) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

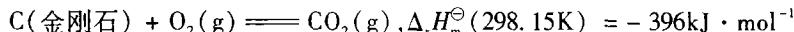
(A) -394

(B) -2×394

(C) 394

(D) 2×394

11. 已知 $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}), \Delta_f H_m^\ominus(298, 15\text{K}) = -394\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



那么, 金刚石的 $\Delta_f H_m^\ominus(298, 15\text{K}) = \text{_____} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

12. 下列说法是否正确? 如何改正?

(1) 对于参考态单质, 规定它的 $\Delta_f H_m^\ominus(298, 15\text{K}) = 0, \Delta_f G_m^\ominus(298, 15\text{K}) = 0, S_m^\ominus(298, 15\text{K}) = 0$ 。

(2) 某化学反应的 $\Delta_f G_m^\ominus > 0$, 说明此反应是不能发生的。

(3) 放热反应都是可以自发进行的反应。

13. 反应 $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ 在 298K 标准状态下是自发的, 其逆反应在高温下转变为可自发进行的反应。那么可以判定在标准态 298K 时

正反应的有关状态函数变化是()。

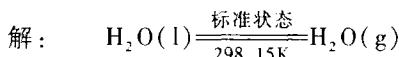
- (A) $\Delta_f H_m^\ominus > 0, \Delta_f S_m^\ominus > 0$ (B) $\Delta_f H_m^\ominus < 0, \Delta_f S_m^\ominus < 0$
(C) $\Delta_f H_m^\ominus > 0, \Delta_f S_m^\ominus < 0$ (D) $\Delta_f H_m^\ominus < 0, \Delta_f S_m^\ominus > 0$

14. 将下列物质按熵值递增的顺序排队: (A) LiCl(s); (B) Cl₂(g); (C) Ne(g); (D) Li(s); (E) I₂(g)。

15. 25℃时 NaCl 在水中的溶解度为 6 mol · dm⁻³, 若在 1 dm³ 的水中加入 1 mol NaCl, 估计此过程的 ΔG _____, ΔS _____。

习题

1. 由教材书末附表中 $\Delta_f H_m^\ominus$ (298. 15K) 的数据计算水蒸发成水蒸气, $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ 的标准摩尔焓变 ΔH_m^\ominus (298. 15K) = ? 298. 15K 下, 2. 000mol 的 $H_2O(l)$ 蒸发成同温、同压的水蒸气, 焓变 ΔH^\ominus (298. 15K) = ? 吸热多少? 做功 W = ? 内能的增量 ΔU = ? (水的体积比水蒸气小得多, 计算时可忽略不计。)



$$\begin{aligned}\Delta H_m^\ominus(298.15K) &= \sum \{\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)\}_{\text{生成物}} \\ &\quad - \sum \{\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)\}_{\text{反应物}} \\ &= -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

在 298. 15K 下, 2. 000mol 的 $H_2O(l)$ 蒸发成同温、同压的水蒸气时
焓变 ΔH^\ominus (298. 15K) = $2.000\text{mol} \times 44.01\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 88.02\text{kJ}$

此时, 吸热 $Q = Q_p = \Delta H = 88.02\text{kJ}$

做功 $W = p\Delta V = p\{V(g) - V(l)\} \approx pV(g)$
 $= nRT$
 $= 2.000\text{mol} \times 8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K}$
 $= 4.958\text{kJ}$

$$\Delta U = Q - W = 88.02\text{kJ} - 4.958\text{kJ} = 83.06\text{kJ}$$

答: ΔH_m^\ominus (298. 15K) = 44.01 kJ · mol⁻¹,

2 mol $H_2O(l)$ 在该条件下蒸发成 $H_2O(g)$ 时, 焓变 ΔH^\ominus (298. 15K) = 88.02 kJ, 吸热 88.02 kJ, 做功 4.958 kJ, 内能的增量为 83.06 kJ。

2. 写出反应 3A + B → 2C 中 A、B、C 各物质的化学计量数, 并计算反应

刚生成 1 mol C 物质时的反应进度变。

解: $\nu_A = -3$, $\nu_B = -1$, $\nu_C = 2$

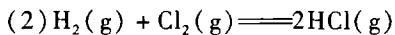
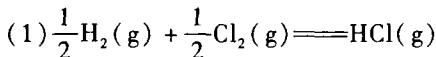
$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_C}{\nu_C} = \frac{1 \text{ mol}}{2} = 0.5 \text{ mol}$$

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{-1.5 \text{ mol}}{-3} = 0.5 \text{ mol}$$

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{-0.5 \text{ mol}}{-1} = 0.5 \text{ mol}$$

答: $\nu_A = -3$, $\nu_B = -1$, $\nu_C = 2$, $\Delta\xi = 0.5 \text{ mol}$ 。

3. 在标准态, 298.15 K 下, 由 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 合成了 4 mol $\text{HCl}(\text{g})$, 试分别按下列计量方程



计算各自的 $\Delta\xi$ 、 $\Delta_f H^\ominus(298.15 \text{ K})$ 和 $\Delta_r H^\ominus(298.15 \text{ K})$ 。

解: 依题意, 无论用哪个计量方程计算 $\Delta n(\text{HCl})$ 都是 4 mol

按计量方程(1):

$$\Delta\xi(1) = \frac{\Delta n(\text{HCl})}{\nu(\text{HCl})} = \frac{4 \text{ mol}}{1} = 4 \text{ mol}$$

查表得 $\Delta_f H^\ominus(\text{HCl}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

故
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus(298.15 \text{ K}) &= -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0 - 0 \\ &= -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \Delta\xi(1) \cdot \Delta_f H^\ominus(298.15 \text{ K}) \\ &= 4 \text{ mol} \times (-92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -369.2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

按计量方程(2)

$$\Delta\xi(2) = \frac{\Delta n(\text{HCl})}{\nu(\text{HCl})} = \frac{4 \text{ mol}}{2} = 2 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus(298.15 \text{ K}) &= 2(-92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 - 0 \\ &= -184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \Delta\xi(2) \cdot \Delta_f H^\ominus(298.15 \text{ K}) \\ &= 2 \text{ mol} \times (-184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -369.2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

可见, 对同一反应, 由于计量方程不同, 它们的 $\Delta_r H^\ominus$ 是不同的; 不过, 只要 Δn_B 相同, 反应的焓变 $\Delta_r H^\ominus$ 仍是相同的。 $\Delta_f H^\ominus$ 与 $\Delta_r H^\ominus$ 的概念、单位、量值都

是不同的，应予注意。

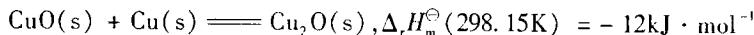
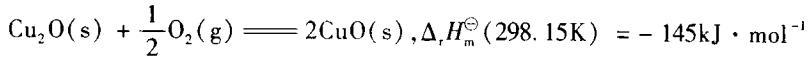
答：(1) $\Delta\xi = 4\text{ mol}$, $\Delta_f H_m^\ominus (298.15\text{ K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H^\ominus (298.15\text{ K}) = -369.2 \text{ kJ}$$

(2) $\Delta\xi = 2\text{ mol}$, $\Delta_f H_m^\ominus (298.15\text{ K}) = -184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H^\ominus (298.15\text{ K}) = -369.2 \text{ kJ}$$

4. 根据

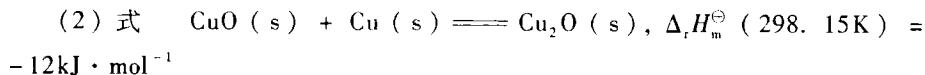
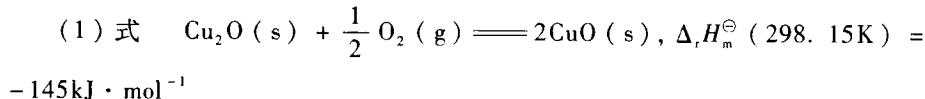


计算 $\text{CuO}(\text{s})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus (298.15\text{ K}) = ?$

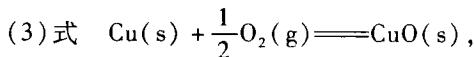
解：

若求出反应 $\text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuO}(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus (298.15\text{ K})$, 即为

$\text{CuO}(\text{s})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus (298.15\text{ K})$ 。



式(1) + (2) 得

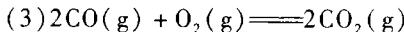
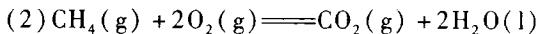
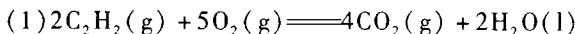


$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus (298.15\text{ K}) &= -145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{CuO}(\text{s}) \text{ 的 } \Delta_f H_m^\ominus (298.15\text{ K}) = -157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

答： $\text{CuO}(\text{s})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus (298.15\text{ K})$ 为 $-157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5. 有下列三个反应



计算回答：

A. 各反应的 $\Delta_f H_m^\ominus (298.15\text{ K}) = ?$

B. 上列三种气体燃料的标准燃烧焓 $\Delta_c H^\ominus = ?$

C. 分别燃烧等体积的 C_2H_2 、 CH_4 、 CO , 按其发热量的大、小排序

D. 分别燃烧相同质量的 C_2H_2 、 CH_4 、 CO , 按其发热量的大、小排序

解：

A. 先由附表分别查出反应式中有关物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ (298. 15K), 再按公式 (1.11)

$$\Delta_r H_m^\ominus (298. 15K) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (B, 298. 15K) \text{ 计算之}$$

反应(1)

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus (298. 15K) &= 4 \Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}_2, g) + 2 \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, l) \\ &\quad - 2 \Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_2, g) - 5 \Delta_f H_m^\ominus (\text{O}_2, g) \\ &= 4 \times (-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2 \times (-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &\quad - 2 \times 226.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0 \\ &= -2599 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

反应(2)

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus (298. 15K) &= 1 \times \Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}_2, g) + 2 \times \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, l) \\ &\quad - 1 \times \Delta_f H_m^\ominus (\text{CH}_4, g) - 2 \times \Delta_f H_m^\ominus (\text{O}_2, g) \\ &= -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times (-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &\quad - (-74.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 \\ &= -890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

反应(3)

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus (298. 15K) &= 2 \times \Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}_2, g) - 2 \times \Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}, g) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{O}_2, g) \\ &= 2 \times (-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2 \times (-110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 \\ &= -566.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

B. 根据标准燃烧焓的定义, 在标准态下, 298. 15K 时, 1mol 物质完全燃烧时的焓变称为标准燃烧焓, 用 $\Delta_c H^\ominus$ 表示。

$$\text{对 C}_2\text{H}_2 \quad \Delta_c H^\ominus = \frac{1}{2} \Delta_r H_m^\ominus (1) = -1299.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{CH}_4 \quad \Delta_c H^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus (2) = -890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{CO} \quad \Delta_c H^\ominus = \frac{1}{2} \Delta_r H_m^\ominus (3) = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

C. 同温同压下, 等体积的气体, 其物质的量 n 相同。故可用燃烧焓来比较, 燃烧等体积气体燃料的发热量。燃烧焓越负, 发热量越大:



D.

项 目	物 质	C ₂ H ₂	CH ₄	CO
$\Delta_c H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		-1299.5	-890.3	-283.0
摩尔质量 M / (g · mol ⁻¹)		26	16	28
每克燃料发热量 $\frac{\Delta_c H^\ominus}{M} / (\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1})$		-49.98	-55.6	-10.1

故 CH₄ 最大, C₂H₂ 次之, CO 最小。

6. 为测定燃料完全燃烧时所放出的热量, 可使用弹式量热计。将 1.000g 火箭燃料二甲基肼 [(CH₃)₂N₂H₂] 置于盛有 5.000kg 水的弹式量热计的钢弹内完全燃尽, 体系温度上升了 1.39℃。已知钢弹的热容为 1840J · K⁻¹, 试计算:

- (1) 此燃烧反应实验中总放热多少?
(2) 此条件下, 1mol 二甲基肼完全燃烧放热多少?

解:

(1) 钢弹吸热 $Q_1 = 1840\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times 1.39\text{K} = 2.56\text{kJ}$

$$\begin{aligned} \text{水吸热 } Q_2 &= 5.000 \times 10^3 \text{g} \times 1.39\text{K} \times 4.184\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 29.1\text{kJ} \end{aligned}$$

燃烧反应总放热等于 $Q_1 + Q_2$

$$2.56\text{kJ} + 29.1\text{kJ} = 31.7\text{kJ}$$

- (2) 二甲基肼的相对分子质量

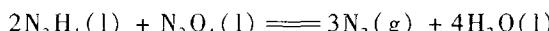
$$M_r = 30.06 + 28.0 + 2.02 = 60.1$$

$$\text{其摩尔质量 } M = 60.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1mol 二甲基肼完全燃烧放热,

$$31.7\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \times 60.1\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.91 \times 10^3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

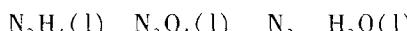
7. 阿波罗登月火箭用 N₂H₄(l) 作燃料, 用 N₂O₄(g) 作氧化剂, 燃烧反应为



试由书末附表查出有关 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据, 计算 N₂H₄(l) 的标准燃烧焓 $\Delta_c H^\ominus = ?$

解:

查表得



$$\Delta_f H_m^\ominus (298.15\text{K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 50.63 \quad 9.16 \quad 0 \quad -285.83$$

上述燃烧反应的

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(298.15K) &= \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15K) \\&= 4 \times \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) + \Delta_f H_m^\ominus(N_2, g) \\&\quad - 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(N_2H_4, l) - \Delta_f H_m^\ominus(N_2O_4, l) \\&= 4 \times (-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2 \times (50.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\&\quad - 9.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= -1253.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$N_2H_4(l)$ 的标准燃烧焓

$$\begin{aligned}\Delta_c H^\ominus &= \frac{1}{2} \times (-1253.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\&= -626.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

答： $N_2H_4(l)$ 的标准燃烧焓为 $-626.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8. 计算回答反应 $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15K) = ?$ 在标准态， $298.15K$ 下， NO 是否有自发分解为单质 N_2 和 O_2 的可能性？

解：查附表中有关 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15K)$ 的数据，

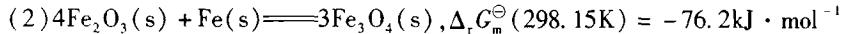
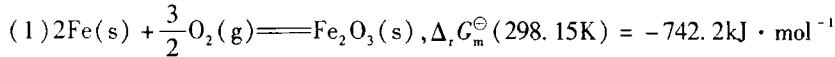
$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298.15K) &= \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B, 298.15K) \\&= 2 \times \Delta_f G_m^\ominus(NO, g) - \Delta_f G_m^\ominus(N_2, g) - \Delta_f G_m^\ominus(O_2, g) \\&= 2 \times 86.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0 - 0 \\&= 173.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

其逆反应，即 $2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15K) = -173.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ ，所以 $NO(g)$ 在标准态， $298.15K$ 下有自发分解为单质 N_2 和 O_2 的可能性。

答： $\Delta_r G_m^\ominus(298.15K) = 173.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，

$NO(g)$ 在标准态 $298.15K$ 下有自发分解为 N_2 和 O_2 的可能性。

9. 已知



试求 $Fe_3O_4(s)$ 的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15K) = ?$

解：

由反应(1)知， $Fe_2O_3(s)$ 的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15K) = -742.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

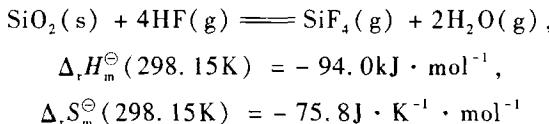
由反应(2)得

$$\begin{aligned}
\Delta_f G_m^\ominus(298.15K) &= 3 \times \Delta_f G_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) - 4 \times \Delta_f G_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, s) \\
&\quad - \Delta_f G_m^\ominus(\text{Fe}, s) \\
- 76.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= 3 \times \Delta_f G_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) \\
&\quad - 4 \times (-742.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 \\
\Delta_f G_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) &= \frac{4 \times (-742.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 76.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{3} \\
&= -1015 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

答： $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ 的标准生成吉布斯自由能

$$\Delta_f G_m^\ominus(298.15K) = -1015 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10. 电子工业中清洗硅片上的 $\text{SiO}_2(s)$ 的反应是



设 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f S_m^\ominus$ 不随温度而变，试求此反应自发进行的温度条件；有人提出用 $\text{HCl}(g)$ 代替 HF ，试通过计算判定此建议可行否？

解：

$$\begin{aligned}
\text{要使反应能够自发进行, 必 } \Delta_f G_m^\ominus(T) < 0, \text{ 由 } \Delta_f G_m^\ominus(T) &= \Delta_f H_m^\ominus(298.15K) \\
- T \Delta_f S_m^\ominus(298.15K), \text{ 即 } \Delta_f H_m^\ominus(298.15K) - T \Delta_f S_m^\ominus(298.15K) &< 0 \\
- 94.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times (-75.8 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) &< 0 \\
T < \frac{94.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{75.8 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} &= 1.24 \times 10^3 \text{ K}
\end{aligned}$$

当用 $\text{HCl}(g)$ 代替 $\text{HF}(g)$ 时，估计发生如下反应，



查表得

	$\text{SiO}_2(s)$	$\text{HCl}(g)$	$\text{SiCl}_4(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-910.9	-92.31	-657.0	-241.8
$S_m^\ominus(298.15K)/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	41.84	186.9	330.7	188.8

可求出反应的

$$\begin{aligned}
\Delta_f H_m^\ominus(298.15K) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{SiCl}_4, g) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g) \\
&\quad - \Delta_f H_m^\ominus(\text{SiO}_2, s) - 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, g) \\
&= -657.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times (-241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
&\quad - (-910.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 4 \times (-92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
&= 139.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_f S_m^\ominus(298.15K) &= 2 \times S_m^\ominus(H_2O, g) + S_m^\ominus(SiCl_4, g) \\
&\quad - 4 \times S_m^\ominus(HCl, g) - S_m^\ominus(SiO_2, S) \\
&= 2 \times 188.8 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&\quad + 330.7 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&\quad - 4 \times 186.9 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&\quad - 41.84 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= -81.14 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} < 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_f G_m^\ominus(T) &= \Delta_f H_m^\ominus(298.15K) - T \Delta_f S_m^\ominus(298.15K) \\
&= 139.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 81.14 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times T
\end{aligned}$$

可见,无论 T 多大, $\Delta_f G_m^\ominus(T)$ 永远大于 0, 反应均不能自发进行, 因此该建议不可行。

答: 反应自发进行的温度条件为 $T < 1.24 \times 10^3 \text{ K}$; 因为在任何温度下 $\Delta_f G_m^\ominus(T) > 0$, 故用 $HCl(g)$ 代替 $HF(g)$ 的建议不可行。

11. 制取半导体材料硅可用下列反应:



- (1) 计算上述反应的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)$ 及 $\Delta_f S_m^\ominus(298.15K)$;
- (2) 计算上述反应的 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15K)$, 判断此反应在标准态, 298.15K 下可否自发进行?
- (3) 计算上述反应的 $\Delta_f G_m^\ominus(1000K) = ?$ 在标准态, 1000K 下, 正反应可否自发进行?
- (4) 计算用上述反应制取硅时, 该反应自发进行的温度条件。

解:

查表得	$SiO_2(s, 石英)$	$C(s, 石墨)$	$Si(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)/(kJ \cdot mol^{-1})$	-910.9	0	0	-110.5
$\Delta_f S_m^\ominus(298.15K)/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	41.84	5.74	18.8	197.7
$\Delta_f G_m^\ominus(298.15K)/(kJ \cdot mol^{-1})$	-856.6	0	0	-137.2

(1) 反应的

$$\begin{aligned}
\Delta_f H_m^\ominus(298.15K) &= \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15K) \\
&= 2 \times (-110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 0 \\
&\quad - (-910.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 \\
&= 689.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\Delta_f S_m^\ominus(298.15K) = \sum \nu_B \Delta_f S_m^\ominus(B, 298.15K)$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \times 197.7 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&\quad + 18.8 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&\quad - 2 \times 5.74 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&\quad - 41.84 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= 360.9 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

(2) 反应的

$$\begin{aligned}
\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \sum \nu_B \cdot \Delta_f G_m^\ominus(B, 298.15\text{K}) \\
&= 2 \times (-137.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 0 - (-856.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 \\
&= 682.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0
\end{aligned}$$

所以, 在标准态 298.15K 时, 正反应不能自发进行。

$$(3) \Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$$

$$\begin{aligned}
\Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K}) &= 689.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1000\text{K} \times 360.9 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= 329.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0
\end{aligned}$$

所以, 在标准态下, 1000K 时, 正反应仍不能自发进行。

(4) 要正反应自发进行, 则应 $\Delta_r G_m^\ominus(T) < 0$

$$\text{即}, \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) < 0$$

$$689.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.3609 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times T < 0$$

$$T > \frac{689.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.3609 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1912\text{K}$$

$$\text{答: (1)} \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = 689.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = 0.3609 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = 582.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

在标准态, 298.15K 时正反应不可自发进行。

$$(3) \Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K}) = 329.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

在标准态, 1000K 时正反应仍不可自发进行。

(4) 在标准态下, 正反应自发进行的温度条件是 $T > 1912\text{K}$ 。

12. 将反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 视为与温度无关的常数, 且反应是在标准态下进行的。试计算此反应自发进行的温度条件。

解:

查表得

	N ₂ (g)	H ₂ (g)	NH ₃ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)/(kJ \cdot mol^{-1})$	0	0	-46.11
$\Delta_m^\ominus(298.15K)/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	191.6	130.7	192.4

反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15K)$

$$= 2 \times (-46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 - 0$$

$$= -92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r S_m^\ominus(298.15K) = \sum \nu_B S_m^\ominus(B, 298.15K)$

$$= 2 \times (192.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$- 191.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$- 3 \times 130.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -198.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

即 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15K) < 0$

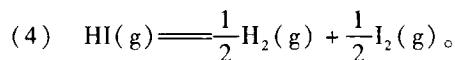
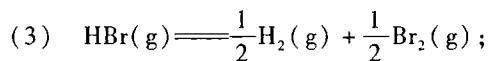
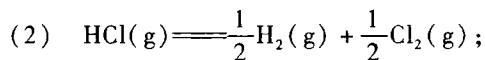
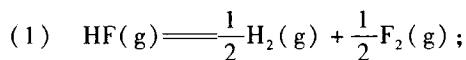
$$-92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times (-198.9 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) < 0$$

$$T < \frac{92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{198.9 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 463.7 \text{ K}$$

答: 在标准态下, 此反应自发进行的温度条件是 $T < 463.7 \text{ K}$ 。

13. 已知 HF(g)、HCl(g)、HBr(g)、HI(g) 的 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15K)$ 分别是 $-270.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-95.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-53.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $+1.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试比较 HF(g)、HCl(g)、HBr(g) 及 HI(g) 的稳定性。

解: HF(g)、HCl(g)、HBr(g) 和 HI(g) 的分解反应如下:



反应(1)、(2)、(3)、(4)的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15K)$ 分别为

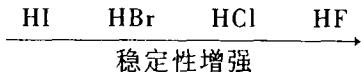
$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -\Delta_f G_m^\ominus(HF, g) = 270.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = -\Delta_f G_m^\ominus(HCl, g) = 95.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = -\Delta_f G_m^\ominus(HBr, g) = 53.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

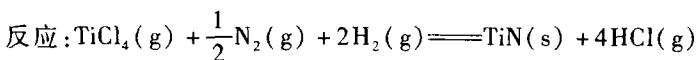
$$\Delta_f G_m^\ominus(4) = -\Delta_f G_m^\ominus(HI, g) = -1.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

当 $\Delta_f G_m^\ominus > 0$ 则表明该反应不能自发进行,且 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值越大,该反应物就越稳定,所以,



答: $\text{HI}(g)$ 、 $\text{HBr}(g)$ 、 $\text{HCl}(g)$ 、 $\text{HF}(g)$ 的稳定性依次增强。

14. 当用化学气相沉积法 CVD 在电机的转轴上镀上一层 TiN 涂层后,可大大提高转轴的耐磨性能,延长其使用寿命。试用化学热力学知识分析利用下列反应制备 TiN 时,在标准状态 298.15K 下,反应能否自发进行? 并计算此反应自发进行所需的温度条件。



参考数据:

	$\text{TiCl}_4(g)$	$\text{N}_2(g)$	$\text{H}_2(g)$	$\text{TiN}(s)$	$\text{HCl}(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-763.2	0	0	-338.1	-92.3
$S_m^\ominus(298.15\text{K}) / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	354.8	191.5	130.6	30.3	186.7

解:

$$(1) \quad \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\text{K}) \\ = 4 \times (-92.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-338.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ - (-763.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = 55.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum \nu_B S_m^\ominus(B, 298.15\text{K}) \\ = 4 \times 186.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 30.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ - 354.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ - \frac{1}{2} \times 191.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 130.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 65.35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) - 298.15\text{K} \times \Delta_f S_m^\ominus(298.15\text{K}) \\ = 55.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298.15\text{K} \times 65.35 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 36.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

∴ 在标准状态,298.15K 下,正反应不能自发进行。

$$(2) \quad T_{\text{sp}} = \frac{\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})}{\Delta_f S_m^\ominus(298.15\text{K})}$$