

一、化学反应热

1. 说明下列符号的含义。

$$Q_v \quad \Delta_r H_m(T) \quad \Delta_r H_m^\ominus(T) \quad \Delta_f H_m^\ominus(T) \quad \xi$$

答: Q_v : 等容反应热; $\Delta_r H_m(T)$: 某温度下, 反应的摩尔焓变(数值等于等压反应热); $\Delta_r H_m^\ominus(T)$: 某温度下某物质的标准摩尔生成焓; ξ : 反应进度。

2. 盖斯定律的使用条件, 下列哪种说法正确?

- (1) 等压 (2) 等容 (3) 等温、等容或等温、等压
(4) 等温、不做有用功, 等容或等压

答: 正确答案为(4)。

3. 热力学标准态的含义? 为什么要确定热力学标准态?

答: 热力学标准态是指在温度 T (但没有限定温度) 和标准压力 $[p^\ominus (100\text{kPa})]$ 下物质所处状态。而对纯理想气体热力学标准态是指该气体处于标准压力 $[p^\ominus (100\text{kPa})]$ 下的状态。混合理想气体中任一组分的标准态是指该组分气体的分压为 p^\ominus 时的状态。因为化学反应中的能量以及状态函数改变是受许多条件(如温度、压力、浓度、聚集状态等)的影响, 为了比较方便, 国际上规定了物质的热力学标准态。

4. 简述照明弹中的铝、镁、硝酸钠和硝酸钡等物质各起什么作用?

答: 金属铝、镁在燃烧时, 可以放出大量热 ($\Delta_f H_{m, \text{MgO}}^\ominus = -601.7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H_{m, \text{Al}_2\text{O}_3}^\ominus = -1675.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 产生千度以上的高温, 而反应放出的热量又能使硝酸盐分解产生 O_2 , 又加速镁、铝的燃烧反应, 使照明弹更加绚丽夺目。

在其中铝和镁作为还原剂; 氧气、硝酸钠和硝酸钡等作氧化剂。

5. 通过计算说明, 氧—乙炔焰为什么可以用于金属焊接和切割?

答: $(5/2) \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 0 \quad 226.7 \quad -393.5 \quad -241.8$$

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

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2 \times (-393.5) + (-241.82) - 226.7 - 0 = -1255.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因反应放出大量热, 可以熔化金属, 所以可用于焊接或切割金属。

6. 通过计算说明, 为什么称硼的氢化物(硼烷), 硅的氢化物(硅烷)是高能燃料[已知 $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = 36.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -1132.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{SiH}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = 34.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{SiO}_2(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -910.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]。

解: $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 36.56 \quad 0 \quad -1132.55 \quad -241.82$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -1132.55 + 3 \times (-241.82) - 36.56 - 0 = -1894.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

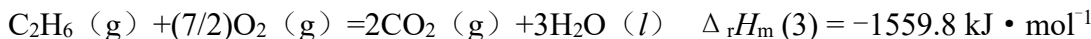
$\text{SiH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 34.31 \quad 0 \quad -910.7 \quad -241.82$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -910.7 + 2 \times (-241.82) - 34.31 - 0 = -1428.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

上述两个反应都放出大量热，因此 $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ 和 $\text{SiH}_4(\text{g})$ 可以作为高能燃料。

7. 已知下列反应的化学反应热

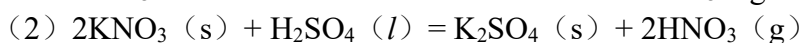
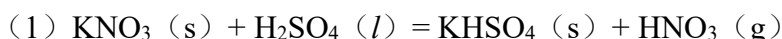


不用查表，计算由石墨和氢气化合生成 $1\text{mol C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 反应的 $\Delta_r H_m$ 。

解:根据 Hess 定律 $\Delta_r H_m(\text{C}_2\text{H}_6) = 2 \Delta_r H_m(1) + 3 \Delta_r H_m(2) - \Delta_r H_m(3)$

所以 $\Delta_r H_m(\text{C}_2\text{H}_6) = 2 \times (-393.5) + 3 \times (-285.8) - (-1559.8) = -84.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

8. 在用硝石制硝酸时，下列反应同时发生



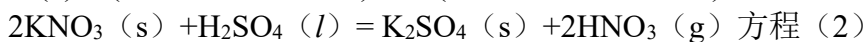
制得的硝酸中 80%是由反应(1)产生的，20%是由反应(2)产生的。问在 25°C 制取 $1\text{kgHNO}_3(\text{g})$ 时将放出多少热量？已知 KNO_3 、 H_2SO_4 、 KHSO_4 、 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 、 K_2SO_4 的标准生成焓依次为 -494.63 、 813.99 、 -1160.6 、 135.6 、 $-1437.79 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。

解: $\text{KNO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) = \text{KHSO}_4(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{g})$ 方程 (1)

$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -494.63 \quad 813.99 \quad -1160.6 \quad 135.6$$

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

$$\Delta_r H_m^\ominus(1) = (-1160.6 + 135.6) - (-494.63 + 813.99) = -1344.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -494.63 \quad 813.99 \quad -1437.79 \quad 135.6$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(2) = [-1437.79] + 2 \times (135.6) - [2 \times (-469.63) + (813.99)] = -991.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

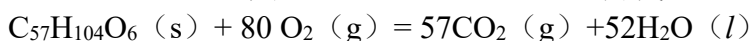
$$\frac{1000}{63}$$

HNO_3 的相对分子量为 63， 1 kg HNO_3 的物质的量 $n = \frac{1000}{63} = 15.9 \text{ (mol)}$

制取 $1 \text{ kg HNO}_3(\text{g})$ 时的反应热为

$$80\% \times 15.9 \times (-1344.36) + 20\% \times 15.9 \times (-1041.32) = -2.04 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$$

9. 甘油三油酸脂是一种典型的脂肪，当它在人体内代谢时发生下列反应



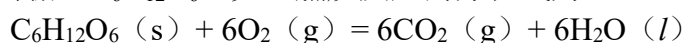
该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = -3.35 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，问如以当代男大学生平均每人每日耗能 10125.3kJ ，且以完全消耗这种脂肪来计算，每天需消耗多少脂肪？

$$n = \frac{10125.3}{\left| \Delta_r H_m^\ominus \right|} = \frac{10125.3}{33500} = 0.302(\text{mol})$$

解: 每天消耗脂肪物质的量

该脂肪相对分子量为 884；每天消耗脂肪的质量为: $0.302 \times 884 = 267.0 \text{ (g)}$

10. 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 完全燃烧反应的方程式为



该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = -2820 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应热的约 40% 可用于肌肉活动的能量。试计算一匙葡萄糖 (以 3.8g 计) 在人体内氧化时，可获得的肌肉活动能量。

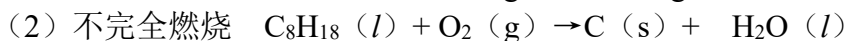
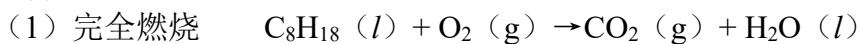
解: 葡萄糖相对分子量为 180；一匙葡萄糖 (3.8g) 的物质的量为 $3.8 / 180 = 0.021(\text{mol})$ 一匙葡

葡萄糖被氧化放出的热量为

$$0.021 \times |\Delta_r H_m^\ominus| = 0.021 \times 2820 = 59.2 \text{ kJ}$$

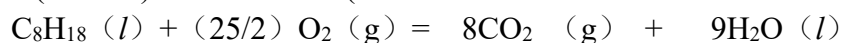
可获得的肌肉活动能量 $59.2 \times 40\% = 23.7 \text{ kJ}$

11. 辛烷是汽油的主要成分，据附录的有关数据计算下列两个反应的热效应，并从计算结果比较得出结论（已知： $\Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_8\text{H}_{18}, l) = -218.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）？



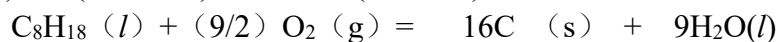
解：据附录查得下列物质 $\text{C}_8\text{H}_{18}(l)$, $\text{O}_2(g)$, $\text{CO}_2(g)$, $\text{C}(s)$, $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的标准生成焓变分别为 $218.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 0 , $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 0 , $-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -218.97 \quad 0 \quad -393.5 \quad -285.83$$

$$\Delta_r H_m^\ominus (1) = 8(-393.5) + 9(-285.83) - 0 - (-218.97) = -5501.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -218.97 \quad 0 \quad 0 \quad -285.83$$

$$\Delta_r H_m^\ominus (2) = 0 + 9(-285.83) - 0 - (-218.97) = -2553.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus (1) \gg \Delta_r H_m^\ominus (2), \quad \text{结论：完全燃烧放热量大。}$$

二、化学反应进行的方向和限度

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 因为 $Q_p = \Delta H$ ，而 ΔH 与变化途径无关，是状态函数，所以 q_p 也是状态函数。

答：错， H 是状态函数，但是焓变 (ΔH) 不是状态函数。热量、功以及状态函数的变量 “ Δ ” 都不是状态函数。

(2) 单质的标准生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$) 和标准生成吉布斯函数变 ($\Delta_f G_m^\ominus$) 都为零，因此其标准熵也为零。

答：错，因 H 和 G 的绝对值还无法得到，因此采用相对值，根据定义，最稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 都为零，而 S 有绝对值，除完美晶体在 0K 时的熵等于 0 外，其它条件下的熵（包括标准熵）皆不为零。但离子的熵也是相对值，是以氢离子为相对标准 (H^+ 的 $S_m^\ominus = 0$)

(3) 对于纯固、液、气态物质而言，100kPa、298K 是其标准态。

答：对。虽然热力学标准态不指定温度，但是任何温度都有其对应的标准态。

(4) H 、 S 、 G 都与温度有关，但 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 都与温度关系不大。

答：错，一般认为反应的 ΔH 、 ΔS 与温度关系不大，但 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 所以 ΔG 与温度有关。

(5) 等温等压条件下，用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 就可以判断任何一个化学反应的方向。

答：错，等温等压条件下用 $\Delta_r G_m$ (>0 或 <0) 判断反应方向，而不是用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

(6) 化学反应进度可以度量化学反应进行的程度，所谓 1mol 反应是指各物质按化学计反应方程式进行的完全反应。

答：对

(7) K^\ominus 与 K_C 、 K_P 在数值上是相等的，但量纲不一定相同，

答：(有关数值) K_C 与 K^\ominus 的数值相等；当 $\sum_B \nu_B = 0$ 时， K_P 与 K^\ominus 的数值也相等。(有关量纲) K^\ominus 没有量纲；当 $\sum_B \nu_B = 0$ 时， K_C 与 K_P 也都没有量纲；但是 $\sum_B \nu_B \neq 0$ 时， K_C 与 K_P 有量纲；

例如合成氨反应 $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

设平衡时 $p(NH_3) = 247 \text{ kPa}$ ； $p(N_2) = 1 \text{ kPa}$ ； $p(H_2) = 10 \text{ kPa}$ 。

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} \cdot \frac{(Pa)^2}{Pa \cdot (Pa)^3} = \frac{247000^2 (Pa)^2}{1000 \times 10000^3 (Pa)^4} = 6.1 \times 10^{-5} (Pa)^{-2}$$

假如单位用 atm， $K_p = 6.1 \times 10^5 \text{ atm}^2$ ；或用 mmHg， $K_p = 1.06 \text{ mmHg}^2$ 。

$$K^\ominus = \frac{(p_{NH_3}/p^\ominus)^2}{(p_{N_2}/p^\ominus)(p_{H_2}/p^\ominus)^3} = \frac{(247000/100000)^2}{(1000/100000) \times (10000/100000)^3} = 6.1 \times 10^5$$

可以看出 $\sum_B \nu_B \neq 0$ 时, K_p 有量纲, 且数值与 K^θ 不等。

(8) $\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 反应不能自发进行, 但其平衡常数并不等于零。

答: $\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 只能说明在标准态下, 过程不能自发进行。在非标准态下, 而且 $|\Delta_r G_m^\ominus|$ 又不是很大时, 不能用于判断反应方向。可逆反应平衡常数都不应为零。

2. 选择题 (将正确答案的标号填入空格内)

(1) 下列物理量属于状态函数的是 ① ② ③ ⑤ ⑦ ⑧。

① T ② p ③ V ④ W ⑤ H ⑥ ΔH ⑦ S ⑧ G

答: 正确答案为 ① ② ③ ⑤ ⑦ ⑧。

(2) 生产水煤气的反应为 $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$

该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该反应是 ① (∵ 系统 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$)。

① 低温下正向不自发, 高温下正向自发; ② 低温下正向自发, 高温下正向不自发; ③ 任何温度下正向都自发; ④ 任何温度下正向都不自发

答: 正确答案为 ①。

3. 不用查表, 将下列物质按标准熵 S_m^\ominus 值由大到小的顺序排列。

(1) $Si(s)$ (2) $Br(l)$ (3) $Br(g)$

答: $S_m^\ominus(3) > S_m^\ominus(2) > S_m^\ominus(1)$

4. 给出下列过程的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 的正负号 (或零)

(1) 电解水生成 H_2 和 O_2 ;

(2) $H_2O(g) \xrightarrow{273K} H_2O(l)$;

(3) $H_2O(l) \xrightarrow{268K} H_2O(s)$

答: 各变化量的符号如下表所示

	$\Delta_r G_m^\ominus$	$\Delta_r H_m^\ominus$	$\Delta_r S_m^\ominus$
(1)	+	+	+
(2)	-	-	-
(3)	-	-	-

5. SiC 是耐高温材料, 问以硅石 (SiO_2) 为原料, 在标准状态和 298K 时能否制得 SiC 。

解: $SiO_2 + C = SiC + C$

$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ -856.67 0 -62.76 0

$\Delta_r G_m^\ominus = -62.76 - (-856.67) = 793.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ 。

结论: 不能在此条件下制备 SiC 。

6. 由二氧化锰制备金属锰可采取下列两种方法

(1) $MnO_2(s) + 2H_2(g) = Mn(s) + 2H_2O(g)$

$\Delta_r H_m^\ominus = 37.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r S_m^\ominus = 94.96 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(2) $MnO_2(s) + 2C(s) = Mn(s) + 2CO(g)$

$\Delta_r H_m^\ominus = 299.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S_m^\ominus = 363.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

试通过计算确定上述两个反应在 298K、标态下的反应方向? 如果考虑工作温度越低越好, 则采用那种方法较好?

解：(1) $\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Mn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 37.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \times 94.96 \times 10^{-3} = 8.922 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

(2) $\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{Mn}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 299.8 - 298 \times 363.3 \times 10^{-3} = 191.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

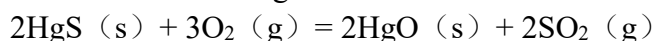
上述两个反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 均大于 0，所以 298K，100 kPa 下反应都不能自发正向进行。

$$T_{\text{转}1} \approx \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{37.22}{94.96 \times 10^{-3}} = 391.95 \quad (\text{K})$$

$$T_{\text{转}2} \approx \frac{299.8}{363.3 \times 10^{-3}} = 825.2 \quad (\text{K})$$

答：若考虑工作温度越低越好，易采用方程（1）的方法。

7. 汞的冶炼可采用朱砂（HgS）在空气中灼烧



而炉中生成的 HgO 又将按下式分解



试估算炉内的灼烧温度不得低于多少时，才可以得到 Hg(g)？

已知 HgS(s)，HgO(s) 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别是 $-58.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $-90.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别是 -50.6 ， $-58.56 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ ； S_m^\ominus 分别是 $82.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $70.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解：查表得 $2\text{HgS}(\text{s}) + 3\text{O}_2 = 2\text{HgO} + 2\text{SO}_2$

$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -58.2 \quad 0 \quad -90.83 \quad -297.04$$

$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 82.4 \quad 205.03 \quad 70.29 \quad 248.11$$

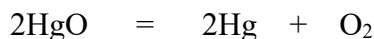
$$\Delta_r H_m^\ominus = 2 \times (-297.04) + 2 \times (-90.83) - 2 \times (-58.2) - 0 = -659.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 2 \times 248.11 + 2 \times 70.29 - 3 \times 205.03 - 2 \times 82.4 = -143.09 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \Delta_r H_m^\ominus < 0; \quad \Delta_r S_m^\ominus$$

< 0 ，低温自发，高温非自发。

$$T_{\text{转}} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{659.34}{143.09 \times 10^{-3}} = 4607.9 \text{ K}$$

结论（1）：当升温至 $T > 4607.7 \text{ K}$ 时，反应由自发转变为非自发。



$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 90.83 \quad 0 \quad 0$$

$$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 70.29 \quad 76.02 \quad 205.03$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 0 + 0 - 2 \times (-90.83) = 181.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 2 \times 76.02 + 205.03 - 2 \times 70.29 = 216.49 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus > 0; \quad \Delta_r S_m^\ominus > 0, \quad \text{低温非自发，高温自发。}$$

$$T_{\text{转}} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{181.66}{216.49 \times 10^{-3}} = 839.11 \text{ K};$$

结论（2）当升温至 $T > 839.11 \text{ K}$ 时，反应由非自发转变为自发进行。

所以，当 $839.11 \text{ K} < T < 4607.9 \text{ K}$ 时，才可得到 Hg(g)。

8. 汽车尾气中含有 CO，能否用热分解的途径消除它？

已知热分解反应为 $\text{CO}(\text{g}) = \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ ，该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_r S_m^\ominus = -89 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

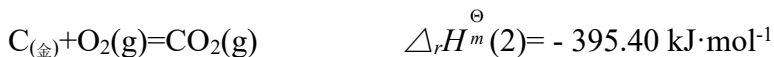
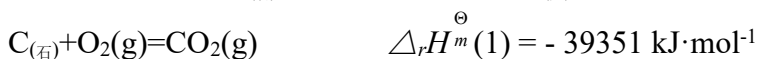
解：∵ $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$ ，此反应 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ， $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ ∴ $\Delta_r G_m^\ominus$ 永远大于零，说明此反应在任何温度下反应都不能自发进行，又因 $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = 173.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \gg 0$ ， K^\ominus 很小 (9.5×10^{-25})，平衡产率很低，故不能用热解法除 CO。

9. 在 298K, 100kPa 条件下，金刚石和石墨的标准熵分别为 $2.45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $5.71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，它们的燃烧反应热分别为 $-395.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试求：

(1) 在 298K, 100kPa 条件下，石墨变成金刚石的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

(2) 说明在上述条件下，石墨和金刚石那种晶型较为稳定？

解：已知： $S_m^\ominus(\text{石}) = 5.71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $S_m^\ominus(\text{金}) = 2.45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



方程(1) — 方程(2) 得方程(3) $\text{C}_{(\text{石})} \rightarrow \text{C}_{(\text{金})}$ 根据 Hess 定律

该反 $\Delta_r H_m^\ominus(3) = \Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2) = -393.51 - (-395.40) = 1.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 2.45 - 5.71 = -3.26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 1.89 - 298 \times (-3.26) \times 10^{-3} = 2.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

∵ $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ∴ 298K, 100kPa 下，石墨较稳定

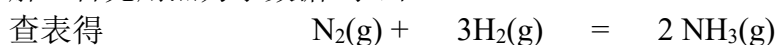
10. 计算合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 在 673K 时的标准平衡常数，并指出在 673K，下列三种情况下反应向何方向进行？

(1) $p(\text{NH}_3) = 304 \text{ kPa}$ ， $p(\text{N}_2) = 171 \text{ kPa}$ ， $p(\text{H}_2) = 2022 \text{ kPa}$ ；

(2) $p(\text{NH}_3) = 600 \text{ kPa}$ ， $p(\text{N}_2) = 625 \text{ kPa}$ ， $p(\text{H}_2) = 1875 \text{ kPa}$ ；

(3) $p(\text{NH}_3) = 100 \text{ kPa}$ ， $p(\text{N}_2) = 725 \text{ kPa}$ ， $p(\text{H}_2) = 2175 \text{ kPa}$ ；

解：首先用热力学数据 求出 K^\ominus 。



$$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 0 \quad 0 \quad -46.11$$

$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 191.50 \quad 130.57 \quad 192.34$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2 \times (-46.11) = -92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 2 \times 192.34 - 3 \times 130.57 - 191.50 = -198.53 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(673 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -92.22 \times 10^3 - 673(-198.53) \times 10^{-3} = 41.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{-41.39}{8.314 \times 10^{-3} \times 673} = -7.397 ;$$

$K^\ominus = 6.13 \times 10^{-4}$ ，再求出各条件下的 J_p ，与 K^\ominus 进行比较。

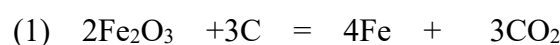
(1) $J_1 = \frac{(304/p^\ominus)^2}{(171/p^\ominus)(2022/p^\ominus)^3} = 6.5 \times 10^{-4}$ $J_1 > K^\ominus \therefore$ 反应逆向进行
 在计算压力商 (J) 时, 各项一定要用相对压力, 而且注意分子和分母的单位要一致, 在此单位用的是 kPa, 得出的结果 J 与 K^\ominus 进行比较后, 做出判断。

(2) $J_2 = \frac{(600/p^\ominus)^2}{(625/p^\ominus)(1875/p^\ominus)^3} = 8.7 \times 10^{-4}$ $J_2 > K^\ominus \therefore$ 逆向进行

(3) $J_3 = \frac{(100/p^\ominus)^2}{(725/p^\ominus)(2175/p^\ominus)^3} = 1.3 \times 10^{-5}$ $J_3 < K^\ominus \therefore$ 正向进行

11. 试通过计算说明 1000K 时能否用碳将 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 和 CuO 中的金属还原出来?

解:



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 824.25 \quad 0 \quad 0 \quad 393.51$$

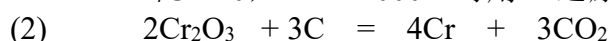
$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 87.40 \quad 5.74 \quad 27.28 \quad 213.64$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 3 \times (393.51) - 2 \times (824.25) = -467.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 3 \times 213.64 + 4 \times 27.28 - 3 \times 5.74 - 2 \times 87.40 = 558.02 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -467.97 - 1000 \times 558.02 \times 10^{-3} = -1025.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\therefore \Delta_r G_m^\ominus < 0$, \therefore 1000K 可用 C 还原出 Fe。



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 1139.72 \quad 0 \quad 0 \quad 393.51$$

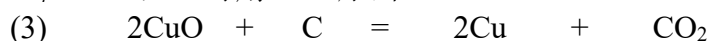
$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 81.17 \quad 5.74 \quad 23.77 \quad 213.64$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 3 \times (393.51) - 2 \times (1139.72) = -1098.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 3 \times 213.64 + 4 \times 23.77 - 3 \times 5.74 - 81.17 \times 2 = 556.44 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -1098.91 - 1000 \times 556.44 \times 10^{-3} = -1655.35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_m^\ominus < 0$, \therefore 可用 C 还原出 Cr。



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 157.32 \quad 0 \quad 0 \quad 393.51$$

$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 48.63 \quad 5.74 \quad 33.15 \quad 213.64$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 3 \times (393.51) - 2 \times (157.32) = 865.89 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 213.64 + 2 \times 33.15 - 5.74 - 2 \times 48.63 = 176.94 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = 865.89 - 1000 \times 176.94 \times 10^{-3} = 689.95 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$\Delta_r G_m^\ominus > 0$, \therefore 不能用 C 还原出 Cu

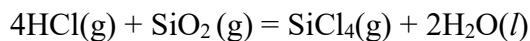
12. 已知 $\text{SiF}_4(\text{g})$ 、 $\text{SiCl}_4(\text{g})$ 的标准生成吉布斯函数 ($\Delta_f G_m^\ominus$) 分别为 -1506 和 -569.8 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 试用计算说明为什么 $\text{HF}(\text{g})$ 可以腐蚀 SiO_2 , 而 $\text{HCl}(\text{g})$ 则不能?



$$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 273.22 \quad 856.67 \quad -1506 \quad 237.18$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = 2 \times (237.18) + (-1506) - (856.67) - 4 \times (273.22) = -2981.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus < 0, \quad \therefore \text{反应可正向进行, HF 可被用来腐蚀 SiO}_2.$$

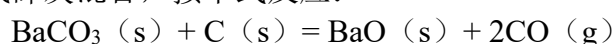


$$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -95.30 \quad -856.67 \quad -569.8 \quad -237.18$$

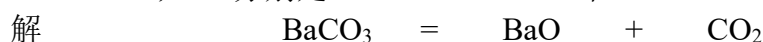
$$\Delta_r G_m^\ominus = 2 \times (-237.18) + (-569.8) - (-856.67) - 4 \times (-95.30) = 193.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\ominus > 0 \quad \therefore \text{不能正向进行, HCl 不能被用来腐蚀 SiO}_2.$$

13. 试通过计算说明,为什么用 BaCO_3 热分解制取 BaO ,反应温度要在 1580K 左右,而将 BaCO_3 与碳黑或碎炭混合,按下式反应:



则所需温度可显著降低。已知 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 和 $\text{BaO}(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别是 $-1216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-548.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; S_m^\ominus 分别是 $112 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $72.09 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -1216 \quad -548.1 \quad -393.5$$

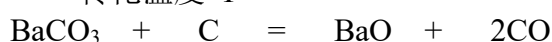
$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 112 \quad 72.09 \quad 213.64$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -393.5 + (-548.1) - (-1216) = 274.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 213.64 + 72.09 - 112 = 173.73 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus > 0; \quad \Delta_r S_m^\ominus > 0, \quad \text{低温非自发, 高温自发。}$$

$$\text{转化温度 } T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{274.4 \times 1000}{173.73} = 1580 \text{ K}$$



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -1216 \quad 0 \quad -548.1 \quad -110.53$$

$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 112 \quad 5.74 \quad 72.09 \quad 197.56$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2 \times (-110.53) + (-548.1) - 0 - (-1216) = 446.84 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 2 \times 197.56 + 72.09 - 5.74 - 112 = 349.47 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\text{转化温度 } T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{446.84 \times 1000}{349.47} = 1278.6 \text{ (K)}$$

三、化学反应速率

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 每种分子都具有各自特有的活化能。

答：不正确，活化能是活化分子所具有的最低能量与反应物分子平均能量之差。(前提：发生化学反应；特点：活化能是个差值，是对化学反应而言的。)

(2) 影响反应速率的几个主要因素对反应速率常数也都有影响。

答：温度和催化剂同时影响反应速率和速率常数；浓度和压强只影响反应速率。

(3) 如果某反应速率方程中每一反应物的级数，都与相应化学计量方程式中的化学计量数相同，则该反应必是元反应。

答：否，例如 $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ 速率方程为 $v = kc(\text{H}_2)c(\text{I}_2)$ ，曾经长期被认为是简单反应。但研究表明，此反应经历了两个步骤

① $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$ (快反应，可逆平衡)；
$$K = \frac{c^2(\text{I})}{c(\text{I}_2)}; \quad c^2(\text{I}) = K \cdot c(\text{I}_2);$$

② $\text{H}_2 + 2\text{I} \rightarrow 2\text{HI}$ (慢反应，元反应)；

根据质量作用定律 $v = k_2 \cdot c(\text{H}_2) \cdot c^2(\text{I})$ ；[将 $c^2(\text{I}) = K \cdot c(\text{I}_2)$ 带入]

得到其速率方程： $v = k_2 \cdot c(\text{H}_2) \cdot K \cdot c(\text{I}_2) = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$

虽然其速率方程看起来是元反应，但此反应是复杂反应。

(4) 加催化剂不仅可以加快反应速率，还可影响平衡，也可使热力学认为不能进行的反应自发进行。

答：否，加催化剂只改变反应速率，不能影响化学平衡，也不能改变反应方向。

(5) 反应级数只能是 0 或正整数。

答：错，反应级数不仅可以为 0 或正整数，而且可以为小数或负数。

(6) 所有化学反应速率都和温度成正比。

答：不对，多数化学反应符合 Arrhenius 公式，但是一部分化学反应速率与温度的关系比较复杂，甚至有些反应（例如 $\text{NO} + \text{O}_2 = \text{NO}_2$ ）与温度成反比。

(7) 升高温度可以加快所有化学反应的速率。答：错 [见(6)]。

2. 选择题（将正确答案的标号填入空格内）

(1) 已知反应 $\text{A} + 2\text{B} = 2\text{D}$ 的速率方程为 $v = kc(\text{A})c^2(\text{B})$ ，则该反应 (③)

① 是元反应 ② 是非元反应

③ 应由实验确定 ④ 无法确定

答：(1) 题的正确答案是③。

(2) 升高温度可以增加反应速率，主要原因是 (②)

① 增加分子总数 ② 增加活化分子总数

③ 降低反应的活化能 ④ 使反应向吸热方向进行

答：(2) 题的正确答案是②。

(3) 链反应的基本步骤有 (②)，在链传递过程中，产生的自由基数目大于消耗掉的自由基数目的链反应是 (④)。

① 链的引发，链的传递 ② 链的引发，链的传递，链的终止

③ 直链反应 ④ 支链反应

答：(3) 题的正确答案是②和④。

3. 用锌和稀硫酸制取氢气，该反应的 $\Delta_r H$ 为负值，在反应开始后的一段时间内反应速率加快，

后来反应速率又变慢，试从浓度、温度等因素来解释此现象。

答：开始时，因为反应放热，使体系温度升高，加快反应了速率；随反应物的消耗，其浓度下降，反应速率随之变慢。

4. 反应 $A(g) + B(g) = 2D(g)$, $\Delta_r H$ 为负值，当达到化学平衡时，如改变下表中各项条件，试将其他各项发生的变化情况填入表中：

改变条件	增加 A 的分压	增加压力	降低温度	使用催化剂
正反应速率				
速率常数 $k_{\text{正}}$				

答：

改变条件	增加 A 的分压	增加压力	降低温度	使用催化剂
正反应速率	↗	—	↘	↗
速率常数 $k_{\text{正}}$	—	—	↘	↗

5. 化学反应发生爆炸的原因是什么？ H_2 和 O_2 的混合物（2:1）的爆炸半岛图上为什么存在三个爆炸极限？

答。通常发生在自由基产生速率大于其销毁速率时，温度、压力和混合气体的组成都是影响爆炸的重要因素。在爆炸半岛图上，当压力处于第一与第二爆炸极限时，支链反应速率加快，自由基产生速率大于销毁速率而发生爆炸；当压力升至第二和第三爆炸区间时，自由基销毁速率大于产生速率，进入慢速反应区，不发生爆炸；当压力达到第三爆炸限以上时，发生的是热爆炸。

6. 在 660K 时，反应 $2NO + O_2 = 2NO_2$ 的有关实验数据如下表

$c(NO) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(O_2) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$v(NO) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
0.010	0.010	2.5×10^{-3}
0.010	0.020	5.0×10^{-3}
0.030	0.020	4.5×10^{-2}

求：（1）反应的速率方程及反应级数

（2）速率常数 k

（3） $c(NO) = 0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(O_2) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率。

解：（1）速率方程通式可写作： $v = kc^x(NO) \cdot c^y(O_2)$

将各级浓度及相应反应速率数据代入上式，

可得 $2.5 \times 10^{-3} = k(0.01)^x(0.01)^y$ ①

$5.0 \times 10^{-3} = k(0.01)^x(0.02)^y$ ②

$4.5 \times 10^{-2} = k(0.03)^x(0.02)^y$ ③

由（1）、（2）可得 $y = 1$ ，由（1）、（3）可得 $x = 2$ 。将 $x = 2$, $y = 1$ 代入速率方程，可得 $v = k[c(NO)]^2[c(O_2)]$ ；反应级数为 3 级

（2）将 $y = 1$, $x = 2$ 代入①②③中任意式，可得 $k = 2.5 \times 10^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

（3）将 k 值及浓度数据代入速率方程，

$$v = 2.5 \times 10^3 \times (0.035)^2 \times 0.025 = 7.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

7. 放射性 ^{60}Co 所产生的强 γ 辐射，广泛用于癌症治疗。放射性物质的强度以“居里”表示。某医院一个 20 居里的钴源，经一定时间后钴源的剩余量只有 5.3 居里。问这一钴源已有多少时间了。已知 ^{60}Co 的半衰期为 5.26a。

解：此反应为一级反应，由 $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ ，可得， $k = \frac{0.693}{5.26a} = 0.132a^{-1}$

将 $k = 0.132\text{a}^{-1}$ 、 $c_0 = 20$ 居里、 $c_t = 5.3$ 居里，代入 $\ln \frac{c_t}{c_0} = -kt$ ，

$$\text{则 } \ln \frac{5.3}{20} = -0.132 t; \quad t = 10.06\text{a}$$

8. 某药物分解反应为一级反应，在 37°C 时，反应速率常数 k 为 0.46h^{-1} ，若服用该药 0.16g ，问该药在胃中停留多长时间方可分解 90% 。

解：将 $c_t = (1 - 90\%) \times 0.16 = 0.016\text{g}$ 代入一级反应速率方程为 $\ln \frac{c_t}{c_0} = -kt$ ，得 $\ln \frac{0.016}{0.16} = -0.46t$ ； $t = 5\text{h}$

9. 在 500K 时，硝基甲烷 (CH_3NO_2) 的半衰期是 650s 。试求该一级反应的 (1) 速率常数。

(2) 硝基甲烷的浓度由 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 减至 $0.0125\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 所需时间。

(3) 继 (2) 之后 1h 硝基甲烷的浓度。

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{650} = 1.07 \times 10^{-3} \quad (\text{s}^{-1})$$

解：(1) 一级反应；

(2) $c_t = 0.0125\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c_0 = 0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 代入一级反应速率方程，可得

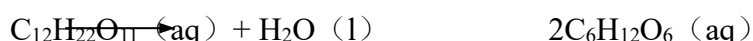
$$\ln \frac{c_t}{c_0} = \ln \frac{0.0125}{0.05} = -1.07 \times 10^{-3} t; \quad t = 1300\text{s}$$

(或推论，反应由 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 减至 $0.0125\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 经历两个半衰期，因此 $t = 2 \times t_{1/2} = 1300\text{s}$)

(3) 继 (2) 以后，反应时间为 $t = 1300 + 3600 = 4900 (\text{s})$ ，代入速率方程表达式，得 $\ln \frac{c_t}{0.05} = -1.07 \times 10^{-3} \times 4900$ ；

$$c_t = 2.64 \times 10^{-4}$$

10. 在稀的蔗糖溶液中 (即水大量存在) 发生下列反应：



该反应为一级反应，若该反应的速率常数 k 为 0.034h^{-1} ，且蔗糖溶液的起始浓度为 $0.010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，

试求：(1) 蔗糖水解反应的起始速率；(2) 5h 后蔗糖的浓度。

解：(1) 该一级反应的速率方程可写作 $v = k c (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$

起始速率 $v = 0.034 \times 0.010 = 3.4 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$(2) \ln \frac{c_t}{c_0} = -kt \quad \ln \frac{c_t}{0.01} = -0.034 \times 5 \quad c_t = 0.0084 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

11. 某病人发烧至 40°C ，使体内某一酶催化反应的速率常数增大为正常体温 (37°C) 时的 1.23 倍。试求该催化反应的活化能。

$$\text{解：由阿氏公式 } k = A \cdot e^{E_a/RT}, \quad \text{可得 } \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

将 $T_1 = 273 + 37 = 310\text{K}$ ， $T_2 = 273 + 40 = 313\text{K}$ ， $k_2 = 1.23k_1$ 代入公式，有

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right);$$

$$\ln \frac{1.23k_1}{k_1} = \frac{Ea}{8.314 \times 10^{-3}} \left(\frac{313 - 310}{310 \times 313} \right)$$

$$\therefore Ea = 55.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. 反应 $2\text{NOCl}(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的活化能为 $101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 300K 时, 速率常数 k_1 为 $2.80 \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 试求 400K 时的速率常数 k_2 。

解: 由 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right);$

有 $\ln \frac{k_2}{2.80 \times 10^{-5}} = \frac{101}{8.314 \times 10^{-3}} \left(\frac{400 - 300}{300 \times 400} \right);$

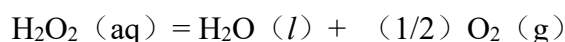
$$k_2 = 0.698 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

13; 已知青霉素 G 的分解反应是一级反应, 37°C 时其活化能为 $84.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 A 为 $4.2 \times 10^{12} \text{ h}^{-1}$, 试求 37°C 时该反应的速率常数 k 。

解: 代入阿氏公式 $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$ 得

$$k = 4.2 \times 10^{12} e^{-84.4 / 8.314 \times 10^{-3} \times (273 + 37)} = 7.2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

14. 300K 时, 下列反应



的活化能为 $75.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若用 I^- 催化, 活化能降为 $56.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 若用酶催化, 活化能降为 $25.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算在相同温度下, 该反应用 I^- 催化及酶催化时, 其反应速率分别是无催化剂时的多少倍?

解: 由 Arrhenius 公式, 有 $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$

用 I^- 催化时, $\frac{k_{(\text{I}^-)}}{k_{(\text{无})}} = \frac{e^{-Ea_{(\text{I}^-)} / RT}}{e^{-Ea_{(\text{无})} / RT}} = e^{\frac{75.3 - 56.5}{8.314 \times 10^{-3} \times 300}} = 1.9 \times 10^3 \text{ 倍}$

有酶催化时, $\frac{k_{(\text{酶})}}{k_{(\text{无})}} = \frac{e^{-Ea_{(\text{酶})} / RT}}{e^{-Ea_{(\text{无})} / RT}} = e^{\frac{75.3 - 25.1}{8.341 \times 10^{-3} \times 300}} = 5.5 \times 10^8 \text{ 倍}$

四、溶液及溶液中的离子平衡

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 物质的量浓度的优点是温度无关，而质量摩尔浓度和物质的量分数与温度有关。

答：否，(体积)物质的量浓度与温度有关，而质量摩尔浓度和物质的量分数浓度都与温度无关。

(2) 直链羧酸通式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ，当 n 值增大时，羧酸在极性溶剂水中的溶解度变小，而在非极性溶剂如 CCl_4 中的溶解度将增大。

答：对。

(3) 溶液的蒸气压随着溶解的质量的增加而增加。

答：错，溶液的蒸气压随所溶解的难挥发溶质的质量增加而降低，从而引起溶液的沸点上升和凝固点降低。对难挥发、非电解质的稀溶液，其蒸气压下降满足下式

$$\Delta p = p^* \cdot x_{\text{质}}$$

Δp : 蒸气压下降值; K_p : 凝固点降低常数，与溶剂的性质有关;

b : 质量摩尔浓度。若溶质是易挥发的，则蒸气压上升。

(4) 由于海水和淡水的渗透压不同，所以海水和淡水鱼不能调换生活环境，否则将会引起鱼体细胞的肿胀和萎缩，使其难以生存。

答：对。

(5) 在氢硫酸 (H_2S) 中， $\text{H}^+(\text{aq})$ 和 $\text{S}^{2-}(\text{aq})$ 浓度之比应为 2:1。

答：否， H_2S 溶液中 $c(\text{H}^+) \gg c(\text{S}^{2-})$ ，这是因为氢离子浓度主要来自于一级解离，而 S^{2-} 离子浓度近似等于其二级解离常数，而且 $K_{a1} \gg K_{a2}$ 。

(6) 缓冲溶液是指在一定范围内溶液的 pH 不因稀释或外加酸(或碱)而发生明显改变的溶液。

答：不确切，缓冲溶液是指在一定范围内，溶液的 pH 不因稀释、浓缩或外加少量酸(或碱)而发生明显改变的溶液。

2. 选择题(将正确答案的标号填入空格内，正确答案可以不止一个)：

(1) 通常加热可以使固体在液体中的溶解度增大是由于__①__。

① 固体在液体中溶解多为吸热过程， ② 固体在液体中溶解多为放热过程

③ 固体的熵值增加 ④ 液体的熵值增加

正确答案为①。

(2) 要提高萃取分离的效率，可__③__。

① 多加萃取剂 ② 升高温度

③ 多次萃取 ④ 降低温度

正确答案为③。

(3) 在两只烧杯中分别装上纯水和饱和的糖水，并用钟罩将其罩住，将发现__②__③__。

① 装有纯水的烧杯中的纯水逐渐增加

② 装有纯水的烧杯中的纯水逐渐减少

③ 装有饱和糖水的烧杯中的水逐渐增加

④ 装有饱和糖水的烧杯中的水逐渐减少

正确答案为②和③。

3. 试用溶度积规则解释下列事实：

(1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶于 NH_4Cl 溶液中。

答: NH_4Cl 为强酸弱碱盐, 显酸性, 可中和部分 OH^- , $[\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-]$ 使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的离子积小于溶度积而溶解。

(2) ZnS 能溶于盐酸和稀硫酸, 而 CuS 却不能溶于盐酸和稀硫酸, 但能溶于硝酸中。

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_1 K_2 c(\text{H}_2\text{S})}{c^2(\text{H}^+)}$$

答: 由式可知, $c(\text{S}^{2-})$ 与溶液中 $c(\text{H}^+)^2$ 有关, 当溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增加时, $c(\text{S}^{2-})$ 减小, 在盐酸和稀硫酸溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 足以使 $c(\text{Zn}^{2+})$ 与 $c(\text{S}^{2-})$ 的离子积小于 ZnS 的溶度积 ($K_{\text{spZnS}} = 1.6 \times 10^{-24}$), 而 $K_{\text{spCuS}} = 6.3 \times 10^{-37}$, 非氧化性酸不足以使 $c(\text{Cu}^{2+})$ 与 $c(\text{S}^{2-})$ 的离子积小于 CuS 的溶度积, 只有氧化性酸 (HNO_3 等) 可以将 S^{2-} 氧化, 而大大降低 $c(\text{S}^{2-})$, 使 CuS 溶解。

(3) BaSO_4 不溶于稀盐酸中。

答: 盐酸中的 H^+ 或 Cl^- 不能与 BaSO_4 中解离出来的离子 (Ba^{2+} 或 SO_4^{2-}) 反应, 即盐酸不能降低溶液中 $c(\text{Ba}^{2+})$ 或 $c(\text{SO}_4^{2-})$, 所以 BaSO_4 不溶于稀盐酸。

4. 填充题:

(1) 热电厂废水排放造成热污染的原因是 热的废水使天然水体的温度升高, 溶解氧的浓度降低, 厌氧菌和水藻增加, 水体质量恶化。

(2) 水中加乙二醇可以防冻的原因是 水中溶解溶质后使水的凝固点降低。

(3) 氯化钙和五氧化二磷可用作干燥剂的原因是 在它们的表面所形成的溶液的蒸气压显著下降, 可不断地吸收水蒸气, 使体系中的水分降低。

(4) 人体输液用的生理盐水及葡萄糖溶液的浓度不能随意改的原因是 保证所输入的液体与人体血液的渗透压相近或相等。

5. 盐酸含 HCl 37.0% (质量分数), 密度为 1.19 g/cm^3 。计算:

(1) 盐酸的物质的量浓度 (c)。

(2) 盐酸的质量摩尔浓度 (b_b)。

(3) HCl 和 H_2O 的物质的量分数 (x_2 和 x_1)。

解: (1) 盐酸的分子量为 36.5, $c = \frac{1000 \times 1.19 \times 37.0\%}{36.5} = 12.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(2) $b_b = \frac{1000 \times 37.0\%}{36.5 \times (1 - 37.0\%)} = 16.09 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(3) $x_2 = \frac{37.0\% / 36.5}{37.0\% / 36.5 + (1 - 37.0\%) / 18} = 0.225$; $x_1 = 1 - x_2 = 0.775$

6. 由于食盐对草地有损伤, 因此有人建议用化肥如硝酸铵或硫酸铵代替

食盐来融化人行道旁的冰雪。下列化合物各 100g 溶于 1kg 水中, 问哪一种冰点下降的多? 若各 0.1mol 溶于 1kg 水中, 又问哪一种冰点下降的多?

(1) NaCl (2) NH_4NO_3 (3) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

答: 根据依数性定律, 答案分别为 (1); (3)

	NaCl	NH_4NO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
100g 物质含离子数 (mol)	100 \times 2 / 58.5	100 \times 2 / 80	100 \times 3 / 132
0.1mol 物质含离子数 (mol)	0.2	0.2	0.3

7. 3.62g 尼古丁溶于 73.4g 水中, 其凝固点降低了 0.563°C 。求尼古丁的相对分子质量。

解: 由公式 $\Delta t = K_f \cdot b_b$ 可得 $b_b = 0.563 / 1.86 = 0.303 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

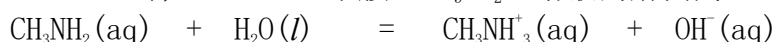
$$M = \frac{3.62 \times 1000}{73.4 \times 0.303} = 162.8$$

尼古丁的分子量为

8. 树干内部树汁上升是渗透压所致. 设树汁是浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 在树汁的半透膜外部水中非电解质浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 试估计在 25°C 时, 树汁能够上升多高。

解: 根据求渗透压公式 $\Pi = \Delta cRT = (0.20 - 0.02) \times 8.314 \times 298 = 446 \text{ kPa}$
 $\approx 48 \text{ m}$

9. 25°C 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲胺 (CH_3NH_2) 溶液的解离为 6.9%



试问: 相同浓度的甲胺与氨水哪个碱性强?

解: 甲胺中 $c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{NH}_2) \cdot \alpha = 0.1 \times 6.9\% = 0.0069 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{1.74 \times 10^{-5} \times 0.1} = 0.00133 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

结论: 相同浓度时, 甲胺的碱性更强

10. 在 1 L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液中, 需加入多少克的 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 才能使溶液的 pH 为 5.5? (假设 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的加入不改变 HAc 的体积)。

解: 该系统为缓冲溶液 $c(\text{H}^+) = K_a \frac{c_a}{c_s}$;

$$\frac{0.1}{10^{-5.5}} = 1.74 \times 10^{-5} \frac{c_s}{c_s} ; \quad c_s = 0.055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

$$10^{-5.5} = 1.74 \times 10^{-5} \frac{c_s}{c_s} ; \quad c_s = 0.055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

$$\text{需加醋酸 } 0.55 \times 136 = 74.8 \text{ g}$$

11. 某一元弱碱 (MOH) 的相对分子量为 125, 在 25°C 时将 1 g 此碱溶于 0.1 L 水中, 所得溶液的 pH 为 11.0, 求该弱碱的解离常数 K_b^\ominus 。

解: 为弱碱电离体系, 此弱碱的浓度 $c_b = \frac{1 \times 1000}{125 \times 100} = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-14} / 10^{-11.0} = \sqrt{K_b c_b} = \sqrt{K_b \times 0.08} ,$$

$$\text{求出 } K_b = 1.25 \times 10^{-5} .$$

12. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 BaCl_2 溶液混合, 设混合液中 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 问

(1) 在混合溶液中 Cl^- 的浓度等于 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 是否有沉淀生成?

(2) 混合溶液中 Cl^- 的浓度多大时, 开始生成沉淀?

(3) 混合溶液中 Cl^- 的平衡浓度为 $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 残留于溶液中的 Pb^{2+} 的浓度为多少?

解: (1) 离子积 $c(\text{Pb}^{2+})c(\text{Cl}^-)^2 = 0.2 \times (5.0 \times 10^{-4})^2 = 5 \times 10^{-8} < K_{\text{PbCl}_2} = 1.6 \times 10^{-5}$

\therefore 无沉淀;

(2) 开始生成沉淀时

$$c(\text{Cl}^-) = \sqrt{K_b / [\text{Pb}^{2+}]} = \sqrt{1.6 \times 10^{-5} / 0.2} = 8.9 \times 10^{-3} ;$$

(3) 残留的铅离子浓度

$$c(\text{Pb}^{2+}) = K_{\text{PbCl}_2} / c(\text{Cl}^-)^2 = 1.6 \times 10^{-5} / (6.0 \times 10^{-2})^2 = 4.44 \times 10^{-3} .$$

五、氧化还原反应与电化学

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1). 氧化数就是某元素的一个原子在化合态时的电荷数。

答：不确切，氧化数是某元素的一个原子在化合态时的形式电荷数。

(2). 所有参比电极的电极电势皆为零。

答：错，只有氢标准氢电极的电极电势为零，其它不为零。

(3). 因为 $\Delta_r G_m$ 的值与化学反应计量方程式的写法（即参与反应物质的化学计量数）有关，因此 φ^\ominus 也是如此。

答：错，因电极电势的数值反映物种得失电子的倾向，这种性质应当与物质的量无关，因此与电极反应式的写法无关。对电极反应 $a \text{ 氧化态} + z e^- = b \text{ 还原态}$

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{0.059}{z} \lg \frac{[\text{还原态}]^b}{[\text{氧化态}]^a};$$

则有

如果电极反应为 $na \text{ 氧化态} + nze^- = nb \text{ 还原态}$ ，则有

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{0.059}{nz} \lg \frac{[\text{还原态}]^{nb}}{[\text{氧化态}]^{na}} = \varphi^\ominus - \frac{0.059}{z} \lg \frac{[\text{还原态}]^b}{[\text{氧化态}]^a}, \text{ 与上式相同。}$$

而 φ^\ominus 是指氧化态与还原态都是单位浓度（或标准态压力）时的 φ ，因此与电极反应方程式写法无关， φ 也是如此。

因 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$ ，而 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus$ ，所以 $\Delta_r G_m$ 与化

学计量数有关，故 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也是如此，与化学反应方程式写法有关。

(4). 插入水中的铁棒，易被腐蚀的部位是水面以下较深部位。

答：错，水面下的接近水线处的铁棒容易被腐蚀。

(5). 凡是电极电势偏离平衡电极电势的现象，都称之为极化现象。

答：对。

2. 选择题（将正确答案的标号填入空格内，正确答案可以不止一个）

(1) 为了提高 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的氧化能力，可采用下列那些措施（①）。

①. 增加 Fe^{3+} 的浓度，降低 Fe^{2+} 的浓度；

②. 增加 Fe^{2+} 的浓度，降低 Fe^{3+} 的浓度；

③. 增加溶液的 pH 值；

④. 降低溶液的 pH 值。

(1) 的正确答案是①。

(2) 极化的结果总是使（② ③）。

①. 正极的电势升高，负极的电势降低；

②. 原电池的实际工作电压小于其电动势；

③. 电解池的实际分解电压大于其理论分解电压。

(2) 的正确答案是② ③。

3. 试比较下列情况下铜电极电位的高低，并说明依据。

(1) 铜在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液中；

(2) 铜在加有 Na_2S 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液中。

解: $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$, $\text{S}^{2-} + \text{Cu}^{2+} = \text{CuS} \downarrow$, 使 $[\text{Cu}^{2+}]$ 降低, φ 降低。所以(2)中的电极电势较低。

4. 试说明下列现象产生的原因。

(1) 硝酸能将铜氧化, 而盐酸却不能;

答: 因为 $\varphi^\ominus(\text{NO}_3^-/\text{NO}) > \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H})$ ($\Delta\varphi^\ominus > 0.2 \text{ V}$)

说明: 由 Nernst 方程 $\varphi = \varphi^\ominus - \frac{0.059}{z} \lg \frac{[\text{还原态}]^b}{[\text{氧化态}]^a}$ 可以看出, 浓度的影响在对数项中; 影响不太大, 一般情况下 (除非象 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 这些电对), $\Delta\varphi^\ominus > 0.2 \text{ V}$ 时即可以根据 φ^\ominus 的相对大小判断反应方向。

(2) Sn^{2+} 与 Fe^{3+} 不能在同一溶液中共存;

答: 因为 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) > 0.2 \text{ V}$, $\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$, 所以 Sn^{2+} 与 Fe^{3+} 不能在同一溶液中共存。

(3) 氟不能用电解含氟化合物的水溶液制得。

答: $\varphi(\text{F}_2/\text{F}^-)$ 很高, 氟的氧化性非常强, 能将水分解, 释放氧气, 同时生成氟化氢。

5. 利用电极电势的概念解释下列现象。

(1) 配好的 Fe^{2+} 溶液要加入一些铁钉;

答: ($\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.77 \text{ V}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\ominus = -0.41 \text{ V}$;) 因发生归一反应, 既

$2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$, 加入铁钉可以减缓 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 的速度, (即使加入铁钉也不能完全防止 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 。)

(2) H_2SO_3 溶液不易保存, 只能在使用时临时配制;

答: 由 $\varphi^\ominus(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0.17 \text{ V}$ 可以看出, SO_3^{2-} 很容易被空气中的氧气所氧化, 难以保存。

(3) 海上舰船常镶嵌镁块、锌块或铝合金块, 防止船壳体的腐蚀。

答: 被镶嵌的镁、锌、铝合金都比较活泼, 电势都较低, 与船体相连后作为腐蚀电池的阳极被腐蚀, 而将作为阴极的船体保护起来。

6. 铜制水龙头与铁制水管接头处, 哪个部位容易遭受腐蚀? 这种腐蚀现象与钉入木头的铁钉的腐蚀在机理上有什么不同? 试简要说明之。

答: 铜与铁在水中能形成腐蚀原电池, 铁作为阳极被腐蚀, 铜为阴极促进了铁的腐蚀, 发生析氢腐蚀或吸氧腐蚀, 而钉入木材的铁钉的腐蚀是差异充气腐蚀。

7. 填空题

(1) 由标准氢电极和标准镍电极组成原电池, 测得其电动势为 0.23 V , 则该原电池的正极为 标准氢电极, 负极为 标准镍电极 (查表), 此电池的反应方向为 $2\text{H}^+ + \text{Ni} = \text{H}_2 + \text{Ni}^{2+}$, 镍电极的标准电极电势为 -0.23 , 当 $c(\text{Ni}^{2+})$ 降到 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 原电池电动势 降低。

答案为 (标准氢电极) (负极为标准镍电极) ($2\text{H}^+ + \text{Ni} = \text{H}_2 + \text{Ni}^{2+}$) (-0.23) (降低)。

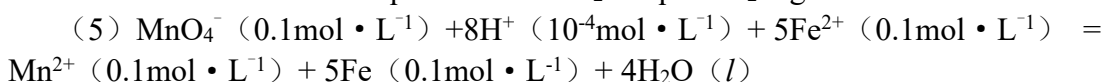
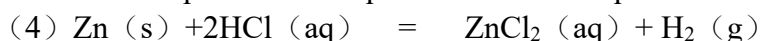
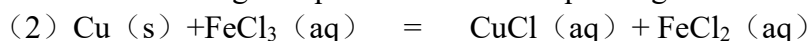
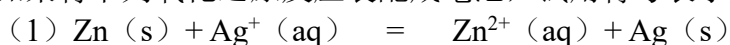
8. 写出下列物质中元素符号右上角标 * 元素的氧化数。

KCl^*O_3 Cu_2^*O Na_2O_2^* S_8^* $\text{Na}_2\text{S}_2^*\text{O}_3$ $\text{Na}_2\text{S}_4^*\text{O}_6$ O^*F_2 $\text{K}_2\text{Cr}_2^*\text{O}_7$
 N_2^*O N^*H_4^+ Pb^*O_4 N_2^*H_4 (胼) AlN^* (氮化铝)

答:

物质	KCl*O ₃	Cu ₂ *O	Na ₂ O ₂ *	S ₈ *	Na ₂ S ₂ *O ₃	Na ₂ S ₄ *O ₆	O*F ₂
氧化数	+5	+1	-1	0	+2	+2.5	+2
物质	K ₂ Cr* ₂ O ₇	N* ₂ O	N*H ₄ ⁺	Pb* ₃ O ₄	N ₂ *H ₄	AlN*	
氧化数	+6	+1	-3	+8/3	-2	-3	

9. 如果将下列氧化还原反应装配成电池, 试用符号表示所组成的原电池。



解: (1) $(-)\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (\text{C}_1) || \text{Ag}^+ (\text{C}_2) | \text{Ag} (+)$

(2) $(-)\text{Cu} | \text{Cu}^+ (\text{c}_1) || \text{Fe}^{3+} (\text{c}_2), \text{Fe}^{2+} (\text{c}_3) | \text{Pt} (+)$

(3) $(-)\text{Pt} | \text{Sn}^{2+} (\text{c}_1), \text{Sn}^{4+} (\text{c}_2) || \text{Fe}^{3+} (\text{c}_3), \text{Fe}^{2+} (\text{c}_4) | \text{Pt} (+)$

(4) $(-)\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (\text{c}_1) || \text{H}^+ (\text{c}_2) | \text{H}_2 (\text{p}), (\text{Pt}) (+)$

(5) $(-)\text{Pt} | \text{Fe}^{2+} (0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{Fe}^{3+} (0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) ||$

$\text{MnO}_4^- (0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{Mn}^{2+} (0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{H}^+ (10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Pt} (+)$

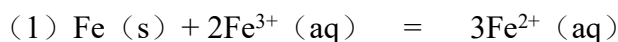
10. 下列物质 SnCl₂、FeCl₂、KI、Zn、H₂、Mg、Al、HS²⁻在一定条件下都可以做还原剂。试根据标准电极电势数据, 把这些物质按其还原能力递增顺序重新排列, 并写出它们对应的氧化产物。

解: 还原能力由低到高的排列顺序 (氧化产物写在括号中) 是:

FeCl₂ (Fe³⁺), KI (I₂), SnCl₂ (Sn⁴⁺), H₂ (H⁺), S²⁻ (S), Zn (Zn²⁺), Al (Al³⁺), Mg (Mg²⁺)。

11. 判断下列反应在标准态时进行的方向, 如能正向进行, 试估计进行的程度大小。

已知 $\varphi^\ominus (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}$



判断下列反应在标准态时进行的方向, 并估计进行的限度。

解: (1) $\varphi^\ominus (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > \varphi^\ominus (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) \therefore$ 反应正向进行。

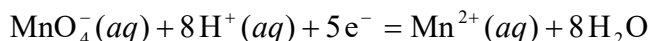
$$\lg K = \frac{nE^\ominus}{0.059} = \frac{2 \times [0.77 - (-0.44)]}{0.059} = 41$$

$K^\ominus = 10^{41}$; \therefore 反应进行程度很大。

(2) $\therefore \varphi^\ominus (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) < \varphi^\ominus (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}); \therefore$ 反应逆向进行。

12. 在 pH 分别为 3 和 6 时, KMnO₄ 能否氧化 I⁻ 和 Br⁻ [假设 MnO₄⁻ 被还原成 Mn²⁺, 且 $c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{I}^-) = c(\text{Br}^-) = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$].

解: ① pH=3 时, 反应式为



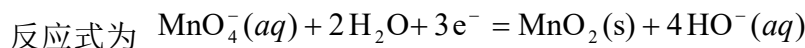
$$\begin{aligned}\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) &= 1.507 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \\ &= 1.507 + \frac{0.059}{5} \lg 10^{-24} = 1.507 - 0.283 = 1.224\text{V}\end{aligned}$$

(已知: $\varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.066\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.536\text{V}$)

$\therefore 1.224\text{V} > \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$; \therefore 可以氧化溴离子和碘离子。

②

pH = 6 中性应该还原成 MnO_2 ,



$$\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 0.509 + \frac{0.059}{3} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c^4(\text{OH}^-)}$$

若设还原产物为 Mn^{2+} , 可按①中的关系式算出 $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 0.941$

$\varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > 0.941 > \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$ \therefore 可氧化碘离子, 不能氧化溴离子。

13. 今有一种含有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 三种离子的混合溶液, 欲使 I^- 氧化成 I_2 , 又不使 Br^- 、 Cl^- 离子氧化, 在常用氧化剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KMnO_4 中应选哪一种?

解: 查表: $\varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.066\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535\text{V}$,

$\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358\text{V}$; $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$,

$\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.507\text{V}$; $\therefore \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$, \therefore 标态下, 只能选用硫酸铁。

14. 由标准钴电极和标准氯电极组成原电池, 测得其电动势为 1.63V , 此时钴为负极, 现知氯的标准电极电势为 $+1.36\text{V}$, 问:

(1) 此电池的反应方向?

(2) 钴的电极电势为多少?

(3) 当氯气的分压增大时, 电池电动势将如何变化?

(4) 当 $c(\text{Co}^{2+})$ 降到 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 通过计算说明电动势又将如何变化?

解: (1) 电池总反应: $\text{Co} + \text{Cl}_2 = \text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

$\therefore E^\ominus = 1.63\text{V} > 0$ \therefore 正向进行。

$$(2) E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi^\ominus(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$$

$$\varphi^\ominus(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = 1.36 - 1.63 = -0.27\text{V}$$

$$(3) \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.059}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}/p^\ominus}{c^2(\text{Cl}^-)}$$

$$E = \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi^\ominus(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$$

\therefore 若氯气分压增大, 则 $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 增加, 电动势将增大。

$$(4) \varphi(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = \varphi^\ominus(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) + \frac{0.059}{2} \lg [c(\text{Co}^{2+})]$$

$$= -0.27 + \frac{0.059}{2} \lg 0.01 = -0.329\text{V},$$

若 $c(\text{Co}^{2+})$ 降低, 则 $\varphi^\ominus(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$ 降低, \therefore 电动势升高。

15. 由两个氢半电池

$\text{Pt}, \text{H}_2(P^\ominus) | \text{H}^+(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 和 $\text{Pt}, \text{H}_2(P^\ominus) | \text{H}^+(x\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 组成一原电池, 测得该原电池的电动势为 0.016V, 若 $\text{Pt}, \text{H}_2(P^\ominus) | \text{H}^+(x\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 作为该原电池的正极, 问组成该半电池的溶液中 H^+ 浓度是多少?

解: $E = \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)_{\text{正}} - \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)_{\text{负}}$

$$0.016 = [\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.059}{2} \lg c^2(\text{H}^+)]_{\text{正}} - [\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.059}{2} \lg c^2(\text{H}^+)]_{\text{负}}$$

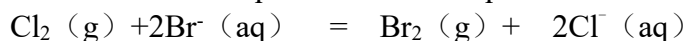
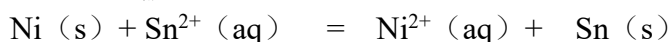
$$0.016 = 0 + \frac{0.059}{2} \lg c^2(\text{H}^+) - \frac{0.059}{2} \lg 0.1^2$$

$$-0.043 = \frac{0.059}{2} \lg c^2(\text{H}^+)$$

$$\lg c(\text{H}^+) = \frac{-0.043}{0.059} = -0.729 ;$$

$$c(\text{H}^+) = 0.187 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

16. 根据下列反应 (假设离子浓度均为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)



试分别计算:

(1) 它们组成原电池的电动势, 并指出正负极;

(2) 25°C 时的平衡常数;

(3) 反应的标准吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

解: (1) 反应方程式: $\text{Ni}(\text{s}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) = \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}(\text{s})$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - \varphi^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.1375 - (-0.257) = 0.1195 (\text{V}) > 0$$

\therefore 锡电极为正极; 镍电极为负极。

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.059} = \frac{2 \times 0.1195}{0.059} = 4.05 \quad K^\ominus = 1.122 \times 10^4$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.314 \times 10^{-3} \times 298 \times \ln(1.122 \times 10^4) = -23.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 反应方程式: $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.358 - 1.066 = 0.292 (\text{V})$$

\therefore 正极: (Pt) Cl_2 , 负极: (Pt) Br_2

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.059} = \frac{2 \times 0.292}{0.059} = 9.90$$

$$K^\ominus = 7.9 \times 10^9$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.314 \times 10^{-3} \times 298 \times \ln(7.9 \times 10^9) = -56.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

17. 对于由电对 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 与 Zn^{2+}/Zn 组成的原电池

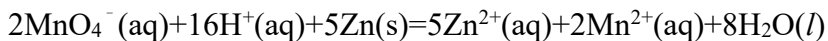
(1) 计算 298K 下, 当 $c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{Zn}^{2+}) = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 该

电池的电动势，该氧化还原反应的 $\Delta_r G_m$ ，并说明该氧化还原反应进行的方向。

(2) 求该氧化还原反应在 298K 时的 $\lg K^\ominus$ 。

(3) 当温度升高时，该反应的 K^\ominus 是增大还是减小？为什么？

解：(1) 反应方程式：



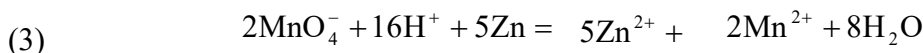
$$E^\ominus = \varphi^\ominus (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0.059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} - \varphi^\ominus (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$$

$$= 1.507 + \frac{0.059}{5} \lg (0.1)^8 - (-0.7618) = 2.1744 \text{ V}$$

$$\Delta_r G_m = -nFE = -10 \times 96485 \times 2.1744 = -2098 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 反应正向进行}$$

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.059} = \frac{10 \times [1.507 - (-0.7618)]}{0.059} = 384.5$$

$$(2) \quad K^\ominus = 10^{384.5}$$



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -541 \quad 0 \quad 0 \quad -153.9 \quad -220.8 \quad -285.8$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -285.8 + (-220.8) + (-153.9) - (-541) = -119.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus < 0 \text{ 放热}$$

(也可以根据 $\Delta_r G_m = -2099 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, 推论 $\Delta_r H_m < 0$)

$\therefore \Delta_r H_m < 0$, 是放热反应, $\therefore T$ 升高时, K 减小。

六、原子结构与周期系

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 原子轨道是指原子核外电子出现概率最大的区域。

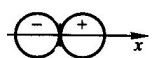
答：不正确。原子轨道是核外电子的一种可能的运动状态，不仅仅是指概率最大的区域。

(2) 因为波函数有一定的物理意义，因此 n 、 l 、 m 三个量子数的取值有一定限制，只有满足一定关系的取值得到的函数才能描述电子的运动状态。

答：正确。

(3) 因为 p 轨道是 8 字形的，所以处于该轨道的电子是沿着 8 字形的轨道运动。

答：错。电子运动没有固定轨迹，只有几率分布规律，8 字型是 p 轨道的角度分布函数图。它只表示原子轨道在不同方向上的分布。例如 Y_{p_x} 的图形为



，它说明 p_x 轨道在 x 轴的方向分布有极大值。

(4) 波函数角度分布图中的正负号，是代表所带电荷的正负。

答：错。角度分布图中的正负号的表示波函数角度部分的数值是正或负，它表示波函数在不同区域时，其性质有区别。

(5) 因为第三周期只有 8 个元素，因此第三电子层最多可容纳 8 个电子。

答：不正确。第三周期只有 8 个元素，是因为电子填充 $3s^2 3p^6$ 后就进入 $4s$ 轨道（而不是进入 $3d$ 轨道），其元素进入第四周期，当第四周期开始之后，电子即使开始进入 $3d$ 轨道，其原子已经属于第四周期。例如 21 号元素钪 (Sc) 的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ ，它位于周期表的第四周期，第 IIIB 族。

(6) 所谓镧系收缩是指，镧系元素的原子半径随着原子序数的递增而逐渐减小的现象。答：不确切。镧系收缩是指镧系元素的原子半径随原子序数的递增而更缓慢减小的积累。

(7) 由于屏蔽效应和钻穿效应等因素的影响， $4s$ 轨道的能级总是低于 $3d$ 能级。

答：不正确。在某些原子中 $4s$ 轨道的能量比与 $3d$ 的高（例如 46 号元素 Pd）。

(8) 对于多电子原子中的电子，其轨道运动状态仍可用 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 描述，只是其波函数的具体形式不同，但其波函数的角度部分与氢原子是相同的。答：正确。

(9) 电子云密度大的地方，电子出现的概率也大。答：不正确。虽概率与概率密度有关，（概率密度为单位体积的概率）但是二者的概念不同。例如， $1s$ 原子轨道距核越近，其电子云密度越大，而 $1s$ 原子轨道的径向分布函数图在玻尔半径（52.9pm）处几率最大。

2. 写出下列各题中缺少的量子数。

(1) $n=?$, $l=2$, $m=0$, $m_s=+1/2$ (2) $n=2$, $l=?$, $m=-1$, $m_s=-1/2$

(3) $n=4$, $l=3$, $m=0$, $m_s=?$ (4) $n=3$, $l=1$, $m=?$, $m_s=+1/2$

答：(1) $n \geq 3$, (2) $l=1$, (3) $m_s = +1/2 (-1/2)$, (4) $m=0, (+1, -1)$

3. 假设有下列各套量子数，指出哪几种不能存在。

(1) 3, 3, 2, $1/2$ (2) 3, 1, -1, $1/2$ (3) 2, 2, 2, 2

(4) 1, 0, 0, 0 (5) 2, -1, 0, $-1/2$ (6) 2, 0, -2, $1/2$

答：仅 (2) 可以存在，其它均不能存在。

4. 在下列电子构型中，哪一种属于基态？哪一种属于激发态？哪一种纯属错误构型？

(1) $1s^2 2s^2 2p^7$ (2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^1$ (3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (4) $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$

答：(1) 纯属错误构型；(2) 和 (4) 为激发态；(3) 为基态。

5. 下列各元素原子的电子分布式写成下面形式，各自违背了什么原理，并写出改正的电子分布式（假设它们都处于基态）。

(1) 硼 $(1s)^2 (2s)^3$

(2) 氮 $(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^2 (2p_y)^1$

(3) 铍 $(1s)^2 (2p)^2$

答: (1) 硼 $(1s)^2 (2s)^3$, 违背保里不相容原理, 应为 $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^1$

(2) 违背洪特规则, 应为 $(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^1$

(3) 违背能量最低原理, 应为 $(1s)^2 (2s)^2$

6. 已知某元素在氮前, 当此元素的原子失去 3 个电子后, 它的角量子数为 2 的轨道内电子恰巧为半充满, 试推断该元素的名称。

答: 角量子数为 2 对应的是 d 轨道, 半充满时有 5 个电子, 该元素 3 价离子的核外电子排布式为 $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5]$, 可推断该元素是第 26 号元素 Fe $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2]$ 。

7. 试讨论 Se、Sb 和 Te 三元素在下列性质方面的递变规律:

(1) 金属性; (2) 电负性; (3) 原子半径; (4) 第一电离能。

答: 由元素在周期表中的相对位置可以推断:

(1) 金属性 $Sb > Te > Se$;

(2) 电负性 $Se > Te > Sb$;

(3) 原子半径 $Sb > Te > Se$;

(4) 第一电离能 $Se > Te > Sb$ 。

8. 设有元素 A、B、C、D、E、G、L 和 M, 试按下列所给予的条件, 推断出它们的符号及在周期表中的位置 (周期、族), 并写出它们的外层电子构型。

(1) A、B、C 为同一周期的金属元素, 已知 C 有三个电子层, 它们的原子半径在所属周期中为最大, 且 $A > B > C$;

答: 1) 有三个电子层, 半径最大是第三周期的前三个元素,

A: Na, IA 族, $3s^1$; B: Mg, IIA 族, $3s^2$; C: Al, IIIA 族, $3s^2 3p^1$;

(2) D、E 为非金属元素, 与氢化合生成 HD 和 HE, 在室温时 D 的单质为液态, E 的单质为固体;

答: 由题意分析, D 和 E 为 VIIA 元素, D: 室温液态为 Br, 第三周期, VIIA 族, $3s^2 3p^5$; 而 E 室温固态是元素碘, 第四周期, VIIA 族, $4s^2 4p^5$ 。

(3) G 是所有元素中电负性最大的元素;

答: G: 电负性最大是氟 (F), 第二周, VIIA 族, $2s^2 2p^5$ 。

(4) L 单质在常温下是气态, 性质很稳定, 是除氢以外最轻的气体;

答: L: He, 第一周期, 零族, $1s^2$ 。

(5) M 为金属元素, 它有四个电子层, 它的最高化合价与氯的最高化合价相同。

答: M: 金属, 第四周期, 可显七价, 只有锰 (Mn), VIIB 族, $3d^5 4s^2$ 。

9. 填充下表

元素	外层电子构型	未成对电子数	周期	族	区	金属或非金属
甲	$3d^1 4s^2$					
乙			三	VIIA		
丙		3	三			

元素	外层电子构型	未成对电子数	周期	族	区	金属或非金属
甲	$3d^1 4s^2$	1	四	IIIB	d	金属
乙	$3s^2 3p^5$	1	三	VIIA	p	非金属
丙	$3s^2 3p^3$	3	三	VA	p	非金属

10. 今有 A、B、C、D 四种原子, 已知

(1) 它们最外层电子数相应为 2、2、1、7;

(2) A、B、C、D 四元素处于同一周期，此周期的稀有气体最外层电子构型为 $4s^24p^6$ ；

(3) A、C 原子的次外层电子数均为 8，B、D 原子次外层电子数均为 18。

问：(1) A、B、C、D 四元素所处周期？

(2) A、B、C、D 四元素所处的族？

(3) A、B、C、D 分别是什么元素？

答：

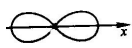
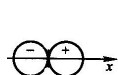
	A	B	C	D
周期	四	四	四	四
族	IIA	IIB	IA	VIIA
元素名称	Ca	Zn	K	Br

11. 填空题

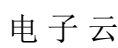
(1) 氧的电离能稍低于氮，这是因为 氮为半充满，氧去掉一个电子达到半充满结构。


(2) 副族元素都是金属，这是因为 副族元素的有效核电荷都较小，一般最外层最多只有 2 个电子。

(3) 如果氢原子的一个电子处于 $\psi_{2p_{x1/2}}$ 状态，则该电子处于第 二 电子层，2p 亚层， $2p_x$ 轨道，其波函数角度分布图的图形为



电子云角度分布图的图形为



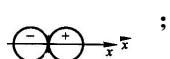
电子云  图的图形为 该电子离核的平均距离用 $[D(r)]$ 图来描

述，该电子具有的能量为 $E = -\frac{1^2 \times 1312}{2^2} = -328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，自旋状态用 $+1/2$ 来描述。

答：(1) 氮为半充满，氧去掉一个电子达到半充满结构。

(2) 副族元素的有效核电荷都较小，一般最外层最多只有 2 个电子。

(3) (氢) 处于第二电子层，2p 亚层， $2p_x$ 轨道，波函数角度分布图形为



；

电子云角度分布图形为



电子云  的图形为

该电子离核的平均距离用径向分布函数 $[D(r)]$ 图来描述，该电子具有的能量为

$E = -\frac{1^2 \times 1312}{2^2} = -328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； 自旋状态 $+1/2$ 来描述。

七、分子结构与晶体结构

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 所谓杂化轨道是指在形成分子时，同一原子的不同原子轨道重新组合形成的新的原子轨道。

答：不确切。应是同一原子能量相近的不同轨道重新组合形成的新的原子轨道。

(2) 原子在形成分子时，原子轨道重叠越多、形成的化学键越牢固，因此原子轨道相互重叠时，尽可能沿着重叠最多的方向进行，因此共价键有方向性。

答：对。

(3) 只同号原子的重叠才叫对称性匹配，而异号原子轨道的重叠是不匹配。

答：不确切。同号原子轨道的重叠叫对称性匹配，一半同号、一半异号重叠称为不匹配。

(4) 只有成键分子轨道才是真正的分子轨道，而反键的分子轨道不能描述分子中电子的运动状态。

答：错，反键轨道同样描述分子中电子的运动状态；

(5) 键无极性则分子一定没有极性，而键有极性分子不一定有极性，这主要看分子有无对称性。

答：不对。键有极性，分子是否有极性要看其属于哪些对称类型，因为存在某些对称性的分子也可以有极性（例如 H_2O 分子）。

(6) 极性分子间同时存在色散力、诱导力和取向力，且都是以取向力为主。

答：不对，多数分子以色散力为主、而个别极性很强的分子如 H_2O 例外，以取向力为主。

(7) * 若一个分子只有一个旋转轴和过该轴的镜面，则它必然是极性分子。

答：对（提示：这是因为，只有一个旋转轴，它属于单轴群，而又有过轴的镜面，因此它属于 C_{nv} 群，属于偶极矩不为零的对称类型。

(8) 肖脱基缺陷与弗兰克尔缺陷都是本征缺陷，而弗兰克尔缺陷最常发生在阳离子半径远小于阴离子半径或晶体结构空隙较大的离子晶体中。

答：对。

(9) 所谓超分子化学就是非共价键的化学，或分子自组织和分子间键的化学。它研究由于分子间力（范德华力、氢键和疏水作用等）而形成的分子超结构。

答：对。

2. 选择题（将正确答案的标号填入空格内，正确答案可以不止一个）

(1) 所谓等性杂化是指（ ③ ）。

- ① 不同原子同一类型的原子轨道的杂化，
- ② 同一原子同一类型的原子轨道的杂化，
- ③ 参与杂化的原子轨道在每个杂化轨道中的贡献相等的杂化。

(2) 已知 Fe^{2+} 的电子成对能 p 为 15000cm^{-1} ，以 CN^- 为配体组成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 时，中心离子 d 轨道的分裂能为 33000cm^{-1} ，则该配离子的未成对电子数是（ ③ ），该配离子是（ ④ ）自旋，（ ⑦ ）轨型。

① 1，② 4，③ 0，④ 低，⑤ 高，⑥ 外，⑦ 内

(3) 用价层电子对互斥理论判断 SiH_4 分子的几何构型为（ ① ）。

① 四面体，② 四方角锥，③ 平面正方形

（第2题 选择答案为(1) ③ (2) ③④⑦ (3) ①）

3. 填充下表

答:

分子式	BeH ₂	BBr ₃	SiH ₄	PH ₃
分子几何构型	直线	平面正三角型	正四面体	三角锥
杂化类型				
分子式	BeH ₂	BBr ₃	SiH ₄	PH ₃
分子几何构型	直线	平面正三角型	正四面体	三角锥
杂化类型	<i>sp</i>	<i>sp</i> ²	<i>sp</i> ³	<i>sp</i> ³ (不等性)

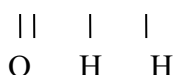
4. 指出下列分子中碳原子所采用的杂化轨道, 以及每种分子中有几个 π 键?

(1) CH₄, (2) C₂H₄, (3) C₂H₂, (4) H₃C—OH。

答: (1). CH₄, *sp*³ 无 π 键; (2). C₂H₄, *sp*² 一个 π 键;

(3). C₂H₂, *sp* 二个 π 键; (4). H₃C—OH, *sp*³ 无 π 键。

5. 指出 H₃C¹—C²—C³≡C⁴—C⁵H₃ 分子中各个碳原子采用的杂化轨道。



答: C¹ *sp*³; C² *sp*²; C³ *sp*²; C⁴ *sp*²; C⁵ *sp*³

6. 试确定下列分子中哪些是极性分子, 那些是非极性分子?

CH₃Cl, CCl₄, H₂S, PCl₃, BeCl₂

答: 极性分子有: CH₃Cl, H₂S, PCl₃

非极性分子有: BeCl₂, CCl₄。

7. 写出 H₂、He₂⁺、He₂、Be₂ 的分子轨道表示式, 比较它们的相对稳定性, 并说明原因

答: 这些分子轨道表示式分别为:

$$\text{H}_2 (\sigma_{1s})^2; \quad \text{He}_2^+ (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1; \quad \text{He}_2 (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2; \quad \text{Be}_2 (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2。$$

由分子轨道电子排布情况可知, 其稳定性:

$$\text{H}_2 (\text{键级}=1) > \text{He}_2^+ (\text{键级}=0.5) > \text{He}_2 (\text{键级}=0) = \text{Be}_2 (\text{键级}=0)。$$

实际 He₂ 与 Be₂ 分子不存在。

8. 在 50km 以上高空, 由于紫外线辐射使 N₂ 电离成 N₂⁺, 试写出后者的分子轨道表示式, 并指出其键级、磁性与稳定性 (与 N₂ 比较)。

答: N₂⁺ 的分子轨道表示式为

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\sigma_{2p_x})^1$$

键级为 (成键电子数-反键电子数) / 2 = (5 - 0) / 2 = 2.5

有 1 个未成对电子, 具有顺磁性。稳定性不如 N₂ 分子(键级=3)。

9. 填充下表

物 质	KBr	I ₂	CS ₂	MgO	NH ₃
离子键或共价键 极性共价键或非极性共价键 离子型分子、极性分子或非极性分子					

答:

KBr	KBr	I ₂	CS ₂	MgO	NH ₃
化学键类型 共价键的极性 分子的类型	离子键 离子型	共价键 非极性共价键 非极性分子	共价键 极性共价键 非极性分子	离子键 离子型	共价键 极性共价键 极性分子

10. 填充下表

物 质	晶格节点上的微粒	晶格节点上微粒间的作用力	晶 体 类 型	预 测 熔 点 高 或 低	熔 融 时 的 导 电 性 好 或 差
NaCl N ₂ SiC NH ₃					

答:

物质	晶格节点上的微粒	晶格节点上微粒间的作用力	晶 体 类 型	熔 点 高 低	熔 融 时 导 电 性 好 或 差
NaCl	Na ⁺ , Cl ⁻	离子键	离 子 晶 体	高	好
N ₂	N ₂	分子间力	分 子 晶 体	低	差
SiC	Si, C	共价键	原 子 晶 体	高	差
NH ₃	NH ₃	分子间力 (氢键)	分 子 晶 体	低	差

11. 填空题

(1) 第七主族元素的单质, 常温时 F₂、Cl₂ 是气体, Br₂ 为液体, I₂ 为固体, 这是因为__卤素是同类型的非极性分子, 其分子间力随分子量增加而增加。

(2) C 和 Si 是同族元素, 但常温下 CO_2 是气体, SiO_2 是固体, 这是因为 CO_2 是分子晶体, SiO_2 是原子晶体。

(3) 金刚石与石墨都是由碳组成的, 但它们的导电性与导热性差别很大, 这是因为 金刚石是原子晶体, 石墨为混合型层状晶体, 层内有巨大的 π 键, \therefore 可导电导热。

(4) 离子极化作用的结果, 是使化合物的键型由 离子 键向 共价 键转化, 这将导致键能 增加, 键长 缩短, 配位数 降低。

(5) 某元素 A 处于周期表第二周期, 其原子的最外电子层有 4 个电子, 则该元素属于第 IV 主族, p 区, 由该元素组成的同核双原子分子的分子轨道表达式为 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2$ 。分子中未成对电子数有 0 个, 是 反 磁性物质, 键级为 2, 该元素原子与 H 组成化合物 AH_4 时, A 原子是以 sp^3 杂化轨道与氢原子 $1s$ 原子轨道成键, AH_4 分子的几何形状为 正四面体。