

习题课

(2)

第六章 化学热力学初步

1. 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W \quad \text{注意 } Q \text{ 与 } W \text{ 的符号}$$

2. 化学反应的热效应

$$Q_v = \Delta U, \quad Q_p = \Delta H$$

3. 标准摩尔生成焓, 燃烧焓, 键焓, 反应的摩尔焓变

$$\Delta_f H_m^\ominus, \quad \Delta_c H_m^\ominus, \quad \Delta_B H_m^\ominus, \quad \Delta_r H_m^\ominus$$

4. 熵: 微观状态数, 标准摩尔熵

5. Gibbs函数

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

$$\Delta_f G_m^\ominus$$

- 由标准摩尔生成焓计算

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

- 由标准摩尔燃烧焓计算

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

- 盖斯定律

热化学方程式的组合

- 由键焓估算

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

例1. 在25°C下, $\text{CaCl}_2(\text{s})$ 溶解于水:



该溶解过程是自发的。计算其标准摩尔熵[变]; 其环境的熵变化如何? 其值比系统的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 是大还是小?

解:

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{Ca}^{2+}, \text{aq}) + 2S_m^\ominus(\text{Cl}^{-}, \text{aq}) - S_m^\ominus(\text{CaCl}_2, \text{s}) \\ &= (-53.1 + 2 \times 56.5 - 104.6) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -44.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Ca}^{2+}, \text{aq}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^{-}, \text{aq}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaCl}_2, \text{s}) \\ &= [-542.83 + 2 \times (-167.159) - (-795.8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -81.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S_m^\ominus(\text{环境}) = -\Delta_r H_m^\ominus / T = 272.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

环境的熵增大。环境的熵变大于系统的 $\Delta_r S_m^\ominus$,
 $\Delta S_m^\ominus(\text{环境}) + \Delta_r S_m^\ominus(\text{系统}) > 0$, 所以 $\text{CaCl}_2(\text{s})$ 溶于水的过程是自发的。

例2. 固体氨的摩尔熔化焓变 $\Delta_{\text{v}}H_{\text{m}}^{\ominus} = 5.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，摩尔熔化熵变 $\Delta_{\text{v}}S_{\text{m}}^{\ominus} = 28.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

- (1) 计算在170K下氨熔化的标准摩尔Gibbs函数变；
- (2) 在170K标准状态下，氨熔化是自发的吗？
- (3) 在标准压力下，固体氨与液体氨达到平衡时的温度是多少？

解： (1)
$$\begin{aligned}\Delta_{\text{v}}G_{\text{m}}^{\ominus}(170\text{K}) &= \Delta_{\text{v}}H_{\text{m}}^{\ominus} - T\Delta_{\text{v}}S_{\text{m}}^{\ominus} \\ &= 5.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 170 \text{ K} \times 28.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 0.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2) 170K时， $\Delta_{\text{v}}G_{\text{m}}^{\ominus} > 0$ ，标准状态下氨的熔化过程不是自发的。

(3) 在标准压力下，固体氨与液体氨达到平衡时， $\Delta_{\text{v}}G_{\text{m}}^{\ominus} = 0$ ，则 $T = \Delta_{\text{v}}H_{\text{m}}^{\ominus} / \Delta_{\text{v}}S_{\text{m}}^{\ominus} = 196 \text{ K}$

第七章 化学反应的速率

1. 化学反应的平均速率和瞬时速率

通过c-t曲线某点斜率的绝对值求算瞬时速率

2. 化学反应速率方程式(反应级数, 初始速率法)

$$v = k \cdot c_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

3. 一级反应速率方程积分式

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

4. Arrhenius方程

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

例3. 活着的动植物体内 ^{14}C 和 ^{12}C 两种同位素的比值和大气中 CO_2 所含这两种同位素的比值是相等的，但动植物死亡后，由于 ^{14}C 不断衰变，即：



$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值便不断下降。考古工作者根据 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值的变化推算生物化石的年龄，如周口店山顶洞遗址出土的斑鹿骨化石的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值是现存动植物的0.109倍，估算该化石的年龄。

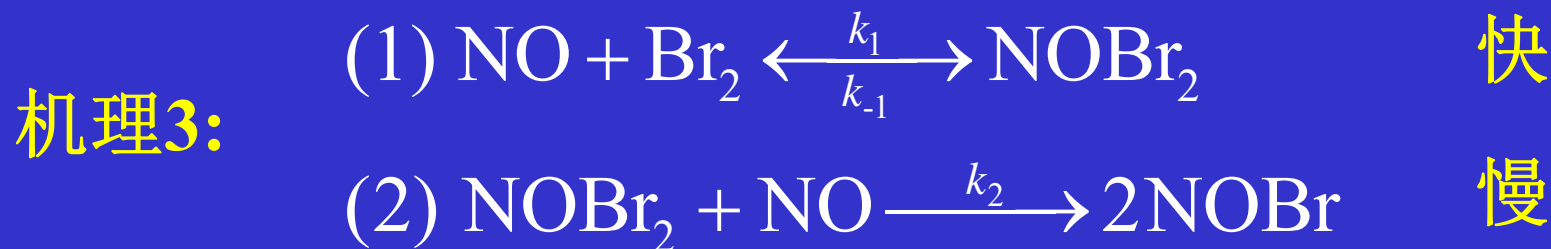
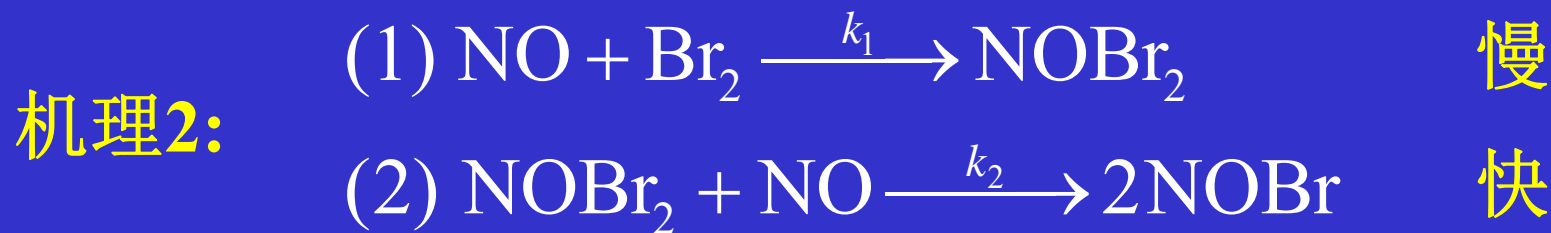
解： ^{14}C 的衰变是一级反应，由半衰期可以求出 k

$$\because t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad \therefore k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5720} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ (a}^{-1}\text{)}$$

由于 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值代表了 ^{14}C 的浓度，所以根据一级反应速率方程积分式：

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt \quad \ln \frac{0.109}{1} = -1.21 \times 10^{-4} t \quad t = 1.83 \times 10^4 \text{ (a)}$$

例4. 实验已经确定了反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOBr}(\text{g})$ 的速率方程式为: $v = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$ 。(1) 下列反应机理中哪一个或几个是可能的? (2) 如果有多个反应机理, 其中哪一个的可能性最大?



解：机理1是三分子元反应，速率方程满足
 $v = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$ ，所以机理1是可能的。

机理2中第一步反应是速控步，所以总反应的速率方程： $v = k[\text{NO}][\text{Br}_2]$ ，与实测不符。

机理3中第二步是速控步，所以反应速率方程为：

$$v = k_2[\text{NO}][\text{NOBr}_2]$$

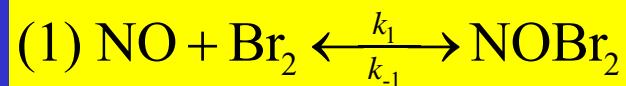
由第一步快速平衡，

$$\text{得 } k_1[\text{NO}][\text{Br}_2] = k_{-1}[\text{NOBr}_2]$$

$[\text{NOBr}_2] = k_1/k_{-1} [\text{NO}][\text{Br}_2]$ 代入上速率方程：

$$v = k_2 k_1/k_{-1} [\text{NO}]^2[\text{Br}_2] = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

与实测相符。



由于双分子元反应发生的机率要大于三分子元反应，所以机理3可能性最大。

第八章 化学平衡

1. 可逆反应与化学平衡

2. 经验平衡常数和标准平衡常数

$$K_c = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b}$$

$$K_p = \frac{(p_G)^g (p_H)^h}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

$$K_p = K_c \cdot RT^{\Delta n}$$

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{[G]}{c^\ominus}\right)^g \left(\frac{[H]}{c^\ominus}\right)^h}{\left(\frac{[A]}{c^\ominus}\right)^a \left(\frac{[B]}{c^\ominus}\right)^b}$$

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{p_G}{p^\ominus}\right)^g \left(\frac{p_H}{p^\ominus}\right)^h}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^b}$$

3. 反应商判据:

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{[G]_{\text{平}}}{c^\ominus}\right)^g \left(\frac{[H]_{\text{平}}}{c^\ominus}\right)^h}{\left(\frac{[A]_{\text{平}}}{c^\ominus}\right)^a \left(\frac{[B]_{\text{平}}}{c^\ominus}\right)^b} = Q_{\text{平}}$$

4. 标准平衡常数 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

5. 化学平衡的移动:

平衡移动原理 (浓度、压力、温度)
里·查德里原理

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

多重平衡计算: 一个反应可由几个反应相加(减)得到

例5. 反应 $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ClF}(\text{g})$ 在298K和398K下,

测得其标准平衡常数分别为 9.3×10^9 和 3.3×10^7 。

(1) 计算 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$; (2) 若298K~398K范围内, $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 基本不变, 计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

解: (1) $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = -RT \ln K^\ominus = -56.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $\Delta_r G_m^\ominus(398\text{K}) = -RT \ln K^\ominus = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$-56.9 = \Delta_r H_m^\ominus - 298 \times \Delta_r S_m^\ominus$$

$$-57.3 = \Delta_r H_m^\ominus - 398 \times \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -55.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S_m^\ominus = 4.00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

第九章 电解质溶液

1. 酸碱质子理论的基本概念



2. 弱酸弱碱的解离平衡

一元弱酸

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a^\ominus \cdot c_0}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b^\ominus \cdot c_0}$$

多元弱酸

按一元弱酸解离平衡处理

3. 盐的水解平衡

强酸弱碱盐 强碱弱酸盐 $K_a^\ominus K_b^\ominus = K_w^\ominus$

酸式盐 $[H^+] = \sqrt{K_{a1}^\ominus K_{a2}^\ominus}$

弱酸弱碱盐 $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w^\ominus K_a^\ominus (HA)}{K_b^\ominus (B)}}$

4. 缓冲溶液

$$pH = pK_a^\ominus - \lg \frac{c_0(HA)}{c_0(A^-)}$$

5. 配位平衡

6. 溶度积与溶度积规则



平衡时: $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$

任意时刻: Q 与 K_{sp}^{\ominus} 的关系

7. 沉淀-溶解平衡的移动

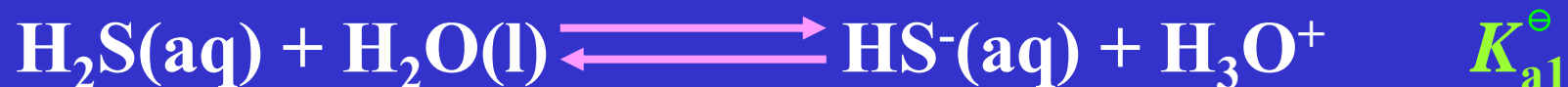
(计算最终达到平衡时, 溶液中离子的浓度)

- 同离子效应



$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{A}_n\text{B}_m) = [\text{A}^{m+}]^n \cdot [\text{B}^{n-}]^m$$

• 酸效应 (沉淀-溶解平衡+酸碱解离平衡)



$$K^{\ominus} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{K_{\text{a1}}^{\ominus} \cdot K_{\text{a2}}^{\ominus}} = \frac{[\text{M}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^{+}]^2}$$

• 配位效应 (沉淀-溶解平衡+配位平衡)



$$K_{\text{sp}}^{\ominus}$$



$$K_{\text{f},1}^{\ominus}$$



$$K_{\text{f},2}^{\ominus}$$



$$K^{\ominus} = K_{\text{sp}}^{\ominus} K_{\text{f},1}^{\ominus} K_{\text{f},2}^{\ominus} = K_{\text{sp}}^{\ominus} K_{\text{f}}^{\ominus}$$

• 沉淀的转化 (沉淀-溶解平衡+沉淀-溶解平衡)



$$K^{\ominus} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaCO}_3)}{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaSO}_4)}$$

例6 在含有 $0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Zn}^{2+}$ ， $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 的溶液中，不断通入 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 使之饱和，问沉淀出 ZnS 之后，溶液中残留的 Zn^{2+} 浓度是多少？(虽然是缓冲系统，pH的微小变化也会引起 Zn^{2+} 浓度的变化，这一点是要考虑的)。

解： ZnS 全部沉淀后，将会产生 $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H^+ ：



$$0.10 \qquad \qquad \qquad 0.020 \qquad \qquad 0.050$$

$$0.10+x \qquad \qquad \qquad 0.020-x \qquad \qquad 0.050-x$$

$$K_a^\ominus(\text{HAc}) = \frac{(0.020-x)(0.050-x)}{0.10+x}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.18 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



$$7.18 \times 10^{-5} \qquad \qquad \qquad y \qquad \qquad 0.10$$

$$K_{\text{spa}}^\ominus(\text{ZnS}) = \frac{y \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \qquad y = 1.03 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

第十章 氧化还原反应

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{\text{正}} - \varphi^{\ominus}_{\text{负}}$$

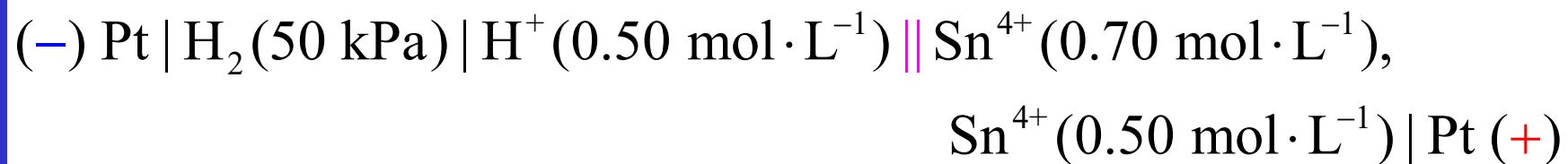
$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -nFE^{\ominus}$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg \frac{[\text{氧化型}]/c^{\ominus}}{[\text{还原型}]/c^{\ominus}}$$

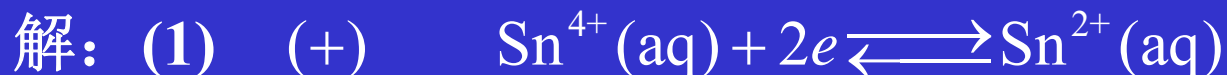
$$\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.0592} = \frac{n(\varphi^{\ominus}_{\text{正极}} - \varphi^{\ominus}_{\text{负极}})}{0.0592}$$

$$\varphi^{\ominus} = \frac{n_1\varphi_1^{\ominus} + n_2\varphi_2^{\ominus} + \dots + n_i\varphi_i^{\ominus}}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

例7 有一个原电池，其电池符号为：



- (1) 写出半电池反应； (2) 写出电池反应；
(3) 计算原电池的电动势。



(3)
$$E = E^\ominus - \frac{0.0592}{n} \cdot \lg \frac{([\text{Sn}^{2+}]/c^\ominus)([\text{H}^+]/c^\ominus)^2}{([\text{Sn}^{4+}]/c^\ominus)(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)}$$

$$E = 0.154 - \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \frac{0.50 \times 0.50^2}{0.70 \times 0.50 / 100} = 0.167 \text{ V}$$

例8 已知下列电对的标准电极电势，结合有关电对的标准电极电势，计算下列电对中配合物的标准稳定常数。



已知 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的 $K_f^\ominus = 1.3 \times 10^5$

解：(1) $\varphi^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.5180 \text{ V}$

$$\varphi^\ominus([\text{Cu}(\text{CN})_2]^-/\text{Cu}) = \varphi^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + 0.0592 \lg \frac{1}{K_f^\ominus([\text{Cu}(\text{CN})_2]^-)}$$

$$K_f^\ominus([\text{Cu}(\text{CN})_2]^-) = 1.0 \times 10^{24}$$

(2) $\varphi^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.95 \text{ V}$

$$\begin{aligned} \varphi^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) &= \varphi^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) \\ &+ 0.0592 \lg \frac{K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})}{K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+})} \end{aligned}$$

$$K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 1.6 \times 10^{35}$$