

模块三 化学反应原理

第五章 化学反应的热效应

第1节 化学反应与能量变化

刷基础

1. B 考查点 ▶ 热化学方程式书写及正误判断、 ΔH 相关计算

【解析】根据表格中的数据可知， O_2 的键能为 $249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，A 错误；反应 $2\text{HO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 的过程中形成氧氧单键，即 $2\text{HO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -214 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ = 生成物的总能量 - 反应物的总能量 = $(X - 2 \times 39) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $X = -136$ ，B 正确；水分解属于吸热过程，C 错误；依题意可得， $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，D 错误。

考点拓展

键能是指气态分子中 1 mol 化学键解离而生成对应气态物质所吸收的能量， ΔH = 反应物的键能之和 - 生成物的键能之和 = 生成物的总能量 - 反应物的总能量。

2. A 考查点 ▶ 化学反应中能量变化、平衡移动

【解析】由题图可知，反应物 $\text{M}(\text{g})$ 具有的能量低于生成物 $\text{N}(\text{g}) +$

关键点

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 具有的总能量，但不能比较 $\text{M}(\text{g})$ 和 $\text{N}(\text{g})$ 能量的高低，故不能比较二者的稳定性，A 错误；由图可知，反应②和③的活化能比反应①小，则反应②③的速率比反应①快，反应②③更快达到化学平衡，B 正确；由 $③ \times 2 - ② \times 2$ 可得反应 $\text{E}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{F}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，根据盖斯定律，该反应的反应热 $\Delta H = 2\Delta H_3 - 2\Delta H_2$ ，C 正确；平衡后压缩容器，反应①③的平衡逆向移动， $n(\text{M})$ 增大，反应②的平衡正向移动，故物质 E 的物质的量增大，D 正确。

易错警示

i. 一般情况，物质具有的能量越低，其稳定性越强；ii. 只有确定两种物质具有能量的相对高低，才能比较其稳定性，如反应物的总能量高于生成物的总能量，不代表某种反应物的能量高于某种生成物的能量。

3. C 考查点 ▶ 反应热、活化能、反应的方向

【解析】由题图乙可知，该反应的 $\Delta H < 0$ ，且反应前后气体分子数不变，则 $\Delta H - T\Delta S$ 可视为小于 0，常温下能自发进行，A 正确。根据题图甲及盖斯定律可得该反应的 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ ；根据题图乙可得， $\Delta H = E_a - E_b = 134 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故有 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，B 正确。由题图甲可知，在物质转化过程中 Pt_2O^+ 和 Pt_2O_2^+ 被消耗并重新生成，起到催化剂的作用，故不需要补充，C 错误。由题图乙可知，该反应正反应的活化能为 E_a ，逆反应的活化能为 E_b ， $E_a < E_b$ ，故正反应活化能小于逆反应活化能，D 正确。

4. D 考查点 ▶ 能量-反应过程图像及分析

【解析】由题图可知，① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl} \cdot \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot + \text{HCl} \quad \Delta H_1$ ；② $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl} \cdot \rightleftharpoons \cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{HCl} \quad \Delta H_2$ ；③ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Br} \cdot \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot + \text{HBr} \quad \Delta H_3$ ；④ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Br} \cdot \rightleftharpoons \cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{HBr} \quad \Delta H_4$ ，根据盖斯定律，可知 $\Delta H_1 + \Delta H_4 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ ，A 正确。根据盖斯定律及焓变 = 反应物总键能 - 生成物总键能可得， $E(\text{H}-\text{Cl}) - E(\text{H}-\text{Br}) = \Delta H_3 - \Delta H_1$ (E 表示键能)，B 正确。由题图可知，相同条件下丙烷氯化、溴化时， $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 的选择性大，含量高，且两种产物能量不同，说明 $-\text{CH}_3$ 上的比 $-\text{CH}_2-$ 上的氢活性强，键能不同，C 正确。 $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 在溴化反应中产物的选择性为 97%，明显高于氯化反应中的 55%，故以丙烷为原料合成 2-溴丙烷的产率高，因此，“先溴代再水解”有利于提高 2-丙醇的产率，D 错误。

知识归纳

化学反应中焓变与物质具有总能量、键能、活化能的关系

- (1) 反应焓变 $\Delta H = \text{生成物具有的总能量} - \text{反应物具有的总能量}$;
- (2) 反应焓变 $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能}$;
- (3) 对于可逆反应, 反应焓变 $\Delta H = E_a(\text{正反应}) - E_a(\text{逆反应})$ (E_a 代表活化能)。

刷提分

1. D 考点 ▶ 化学能与物质稳定性之间的关系、焓变的计算、基元反应与反应历程

【解析】同种元素原子间形成的共价键为非极性键, 不同种元素原子间形成的共价键为极性键, 根据反应进程可知反应过程中涉及了极性键的断裂和形成, 而没有氢键的断裂与形成, A 错误; 由反应过程可以看出, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{M}^+(\text{g})$ 相较于 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{MO}^+(\text{g})$ 能量更低, 但无法比较 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 和 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的稳定性, B 错误; 一个反应的 $\Delta H = \text{正反应的活化能} - \text{逆反应的活化能}$, 则反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{MO}^+(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{M}^+(\text{g})$ 的 $\Delta H = E_1 - E_2 + E_3 - E_4$, C 错误; 若 MO^+ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{D}$ 反应, 生成的含氘乙醇有 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ 、 CH_3CHDOH 、 $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{OH}$, 共 3 种, D 正确。

2. D 考点 ▶ 热化学方程式、基元反应与反应历程

【解析】过渡态 TS2 比 TS1 能量高, 则过渡态 TS1 更稳定, A 正确; 过程 $\text{P} \rightarrow \text{TS2}$ 为两步反应中活化能较大的反应, 为慢反应, 即为化合物 M 转化成化合物 N 的决速步骤, B 正确; M 为催化剂, 整个反应前后 M 的结构不会发生改变, 对比 M 和 N 的结构特点可知, 当 N 中 Fe—O 键断裂, 重新连接 H 原子才能生成 M, 所以化合物 M 催化 CO_2 氢化反应过程中一定有 Fe—O 键的断裂, C 正确; 图示为一个 CO_2 分子参与反应的过程, 该过程能量变化 $\Delta E = -11.63 \text{ eV}$, 所以当 1 mol CO_2 参与反应时能量变化为 $-11.63 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ J} \times 6.02 \times 10^{23} \approx -1.12 \times 10^6 \text{ J} = -1120 \text{ kJ}$, 该反应的 $\Delta H = -1120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 错误。

3. D 突破点 ▶ 活化能、平均速率、反应热

【解析】根据图示可知, 1-溴-2-丁烯的能量更低, 更稳定, 因此反应时间越长, 得到 1-溴-2-丁烯的比例越大, A 错误; 根据图示可知, 生成 3-溴-1-丁烯的第二步反应的活化能低, 因此短时间 $t \text{ min}$ 内, 生成 3-溴-1-丁烯的比例大, 故生成 1-溴-2-丁烯的平均速率为 $\frac{0.3a}{t} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, B 错误; 根据盖斯定律, 生成 3-溴-1-丁烯的反应热为 $\Delta H_1 + \Delta H_2$, 生成 1-溴-2-丁烯的反应热为 $\Delta H_1 + \Delta H_3$, C 错误; 第一步反应的活化能大于第二步反应

关键点

的活化能, 故第一步即 H^+ 与烯烃结合的一步为决速步, Br^- 进攻即第二步反应中生成 3-溴-1-丁烯的反应的活化能小, D 正确。

4. D 创新点 ▶ 从热力学视角分析化学反应过程

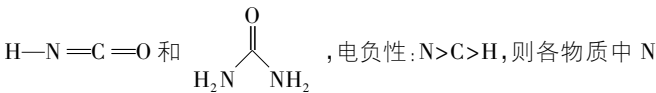
【解析】 OH^- 中的 O 与乙醇分子中的 H 存在相互作用, 符合氢键形成特征, 所以 NaOH 醇溶液中 OH^- 与乙醇分子间形成了氢键, A 正确; 发生取代反应时, OH^- 进攻与 Br 原子相连的碳原子, 发生消去反应时, OH^- 进攻与 Br 原子相连碳原子的邻位碳原子上的氢原子, 进攻原子不同, B 正确; 溶剂不同, 对反应体系中分子间作用力、反应物和过渡态稳定性等影响不同, 会改变反应活化能, 进而使 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 与 OH^- 反应的选择性改变, C 正确; 取代反应产物的总能量比消去反应产物的总能量低, 能量越低越稳定, 说明在 NaOH 醇溶液中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 发生取代反应在热力学上更有利, 并非消去反应, D 错误。

第 2 节 热化学方程式的书写及反应热的计算

刷基础

1. C 考点 ▶ ΔH 与活化能的关系、热化学方程式的判断

【解析】整个反应过程涉及含氮物质： NH_3 、 HOOCNH_2 、



元素均为 -3 价，化合价未发生变化，A 错误；由图可知， $[\text{HOOCNH}_2(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ 的总能量低于 $[\text{HNCO}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ 的总能量，可得 $\text{HOOCNH}_2(\text{s})$ 的能量低于 $[\text{HNCO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ 的总能量，不能确定 $\text{HOOCNH}_2(\text{s})$ 和 $\text{HNCO}(\text{g})$ 的能量高低，故无法比较两者稳定性，B 错误；由图可得热化学方程式： $\text{HNCO}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ $\Delta H = (-87.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 87.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -174.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，结合反应热与活化能的关系可得： $\Delta H = \Delta E_1 - \Delta E_2 = \Delta E_1 - 241 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -174.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 $\Delta E_1 = 66.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，C 正确；由图可知，第 2 步反应的活化能最大，是整个反应的决速步，热化学方程式为 $\text{HOOCNH}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HNCO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = +50.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，D 错误。

2. C 考查点 ▶ 盖斯定律与热化学方程式

【解析】 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H > 0$ ，故 $\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H > -607.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，A 错误；CO 的燃烧热为 $283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 CO 燃烧的热化学方程式为 $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H = -566 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，B 错误；由 B 可知， $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H = -283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，根据盖斯定律可得 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = -890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，C 正确； $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能}$ ，

关键点

则 CH_4 燃烧生成 CO 的反应中反应物的总键能低于生成物的总键能，D 错误。

3. C 考查点 ▶ 反应热和键能与物质能量的关系

【解析】反应热 $\Delta H = \text{生成物的总能量} - \text{反应物的总能量} = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能}$ ，根据表格中的数据可知，反应 $\text{H}(\text{g}) + \text{H}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = 0 - 218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 = 0 - E(\text{H}-\text{H})$ ，则 H_2 中 $\text{H}-\text{H}$ 的键能为 $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，A 正确；结合 A 项中分析可计算， O_2 中 $\text{O}=\text{O}$ 的键能为 $249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，大于 H_2O_2 中氧氧单键的键能的两倍，B 正确； $\text{HOO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HO}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ ，由表格中的数据可知解离其中氧氧单键需要的能量为 $(249 + 39 - 10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 278 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， H_2O_2 中氧氧单键的键能为 $214 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，C 错误；由表中的数据可知 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = [-136 - 249 - (-242)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，D 正确。

4. (1) 反应 a (2) -86 < -205.6

考查点 ▶ 标准摩尔生成焓、反应热的计算

【解析】(1) 由图甲可知，反应 a 的活化能为 $+80.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-104.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +184.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应 b 的活化能为 $+185.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (+54.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +130.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故反应 a 的活化能更大，反应速率更慢，为反应 I 的决速步骤。

(2) 由图甲可知，反应 I： $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H_1 = +139 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta H_1 = \text{生成物的标准摩尔生成焓之和} - \text{反应物的标准摩尔生成焓之和} = 53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - x \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +139 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，解得 $x = -86$ 。 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓为 $-86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓为 $53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，结合标准摩尔生成焓的概念，热稳定性： $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) < \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 。反应 II 的 $\Delta H_2 = 2 \times 53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times (-241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2 \times (-86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -205.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

刷提分

1. A 考查点 ▶ 化学反应热的计算

【解析】由图可知, ① $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ② $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H + 72.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H = (-241.8 + 283.0 - 72.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -31.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故选 A。

2. D 考查点 ▶ 测定放热反应的 ΔH 、热化学方程式的判断

【解析】实验①中 $n(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ L} \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.02 \text{ mol}$,

$n(\text{Fe}) = \frac{1.20 \text{ g}}{56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 0.0214 \text{ mol}$, 结合反应可知, 反应后铁粉有

剩余, A 错误; 实验①中发生反应 $\text{Fe}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) = \text{FeSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$, 实验②需考虑过量的铁及生成的 Cu 与 $\text{NO}_3^-(\text{H}^+)$ 的反应, 不能用来测量题给反应的反应热数值, 故实验

①和实验②测得 ΔH 数值不同, B 错误; 实验③中, $n(\text{Fe}) =$

$\frac{0.56 \text{ g}}{56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01 \text{ mol}$, $n(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ L} \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} =$

0.02 mol , 说明铁粉完全反应, $Q = cm\Delta T = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times$

$100 \text{ g} \times (b_3 - a) ^\circ\text{C} = 418(b_3 - a) \text{ J}$, 则 $\Delta H = -\frac{Q}{n} =$

$-\frac{418(b_3 - a) \times 10^{-3} \text{ kJ}}{0.01 \text{ mol}} = -41.8(b_3 - a) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 错误; 实验①

中铁粉过量, 硫酸铜完全反应, 可以测定 ΔH 的准确值, 实验③中铁粉少量, 硫酸铜过量, 铁粉完全反应, 且 Cu^{2+} 未开始沉淀, 可以测定 ΔH 的准确值, D 正确。

3. D 考查点 ▶ 键能的计算、化学键的判断

【解析】由碳碳双键的键能小于 2 倍的碳碳单键的键能, 可推测出碳碳三键的键能小于 3 倍的碳碳单键的键能, 即小于 $1038 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

A 正确; 单键均为 σ 键, 双键中含有 1 个 σ 键和 1 个 π 键, 比较 N—N 与 N=N、O—O 与 O=O 的键能数据可知, N、O 同种元素之间形成的 σ 键和 π 键的键能大小: σ 键小于 π 键, B 正确; 比较 P—P 与 P=P 的键能数据可知, P 与 P 形成的 σ 键的键能大于 π 键的键能, P_4 中 P 原子以 σ 键成键, 键能更大, 物质更稳定, 故白磷以 P_4 形式存在而不以 P_2 形式存在, C 正确; 断键吸收

能量, Cl—Cl 的键能为 $242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 相对能量为 0, 则

Cl(g) 的相对能量为 $+121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 错误。

4. B 考查点 ▶ 反应热的计算、决速步骤、平衡移动

【解析】由图可知, “CO 插入” 步骤为放热反应, 反应 $\Delta H =$

$-16.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} - (-1.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = -15.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, A

错误; 活化能越大, 反应速率越慢, 慢反应是反应的决速步骤, 由

图可知, Rh 催化作用下, “加氢” 步骤的活化能为 $24.4 \text{ kcal} \cdot$

mol^{-1} , 活化能最大, 则“加氢” 步骤为决速步骤, B 正确; 由图可知,

Rh/Mn 催化作用下, 反应的活化能小于 Rh 催化作用下, 反应的

活化能越小, 反应速率越快, 故羟基乙醛在 Rh/Mn 催化作用下的

生成速率更大, C 错误; 由图可知, 生成羟基乙醛的反应为放热反

应, 升高温度, 平衡向逆反应方向移动, 羟基乙醛的浓度减小, D

错误。

5. B 考查点 ▶ 化学键与化学反应中的能量关系、吸热反应和放热

反应、盖斯定律

【解析】元素的非金属性越强, 气态氢化物的热稳定性越强, 氧元

素的非金属性强于硫元素, 所以水的热稳定性强于硫化氢, A 正

确; 由题图可知, 第一步反应和第二步反应都是反应物总能量大

于生成物总能量的放热反应, 所以两步反应中化学键断裂吸收

的总能量均小于化学键形成释放的总能量, B 错误; 由盖斯定律

可知, 第一步反应+第二步反应得到反应: $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) =$

$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$, 则反应的 $\Delta H = (-221.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) +$

$(-585.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -806.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 正确; 表示硫固体的

燃烧热的热化学方程式为 ③ $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3$,

结合第一步热化学方程式① $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{S}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1$, 由盖斯定律 $2 \times \text{①} + 2 \times \text{③}$, 可得到 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 可以求出该反应的 ΔH , D 正确。

6. (1)-124.5 (2)-90.7 b

考查点 ▶ 反应热的计算、反应自发进行的判断

【解析】(1) 由表中物质具有的能量可得, 反应 I 的 $\Delta H_1 = \text{生成物的总能量} - \text{反应物的总能量} = (-201 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \times 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由反应 I $\times 2$ + 反应 II 可得 $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 根据盖斯定律, 该反应的焓变 $\Delta H = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 = (-50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 + (-24.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -124.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) I - II = III, 根据盖斯定律, $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = (-49.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (+41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -90.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由热化学方程式可知, 反应 I 的 $\Delta S < 0$, $\Delta H_1 < 0$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时反应能自发进行, 则反应 I 自发进行的条件是低温。

7. (1) < $T < 969$

(2) 生成中间体 CO * 反应的活化能小、反应速率快, 且产物能量低、稳定










考查点 ▶ ΔH 与 E_a (正)、 E_a (逆) 的关系, 活化能与物质稳定性、反应速率的关系

【解析】(1) 将 $\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 记作反应 III, 由反应 II + III 可得反应 I, 根据盖斯定律, 反应 I 的 $\Delta H_1 = (+41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -164.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据 ΔH 与正、逆反应活化能的关系可得 $\Delta H_1 = E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆}) = -164.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, 则 $E_a(\text{正}) < E_a(\text{逆})$ 。若反应 I 的 $\Delta S = -170 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 反应 I 自发进行应满足 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 即 $-164.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times (-0.170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) < 0$, 解得 $T < 969 \text{ K}$ 。

易错警示

依据 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 及具体数据计算, 确定反应能否自发进行时, 要注意 ΔS 的单位换算: $1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

8. D 创新点 ▶ 特殊的考查方式: 有机化学反应的能量变化

【解析】根据盖斯定律, ②-①可得  (g) 转化为  (g) 的热化学方程式:  (g) + $\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow$  (g) $\Delta H = -117.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 正确; 根据盖斯定律, ③-①可得  (g) 催化加氢生成  (g) 的热化学方程式:  (g) + $2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow$  (g) $\Delta H = \Delta H_3 - \Delta H_1 = -208.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-119.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -88.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该反应为放热反应, B 正确; 1,3-环己二烯分子中采取 sp^2 杂化的碳原子数为 4, 采取 sp^3 杂化的碳原子数为 2, 二者之比为 2:1, C 正确; 根据题中信息无法判断 1 mol  (g) 和 1 mol  (g) 的能量大小关系, D 错误。

全章真题训练

刷真题

1. B 命题点 ▶ 化学反应与能量, 涉及反应自发性判断、平衡移动、活化能等

【解析】根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 该反应 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, 故低温能自发进行, 但反应自发不代表不需要反应条件, A 错误; 该反应为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 平衡常数减小, B 正确; 该反应为放热反应, 则 $E_{\text{正}} - E_{\text{逆}} < 0$, 即正反应的活化能小于逆反应的活化能, C 错误; 设题给 3 个反应分别为反应 I、II、III, 对应的焓变

分别为 ΔH_1 、 ΔH_2 、 ΔH_3 ，反应Ⅲ = 反应Ⅰ - 反应Ⅱ，根据盖斯定律， $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ ， ΔH_1 和 ΔH_2 的相对大小未知，则无法确定 ΔH_3 是否小于 0，D 错误。

知识归纳

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时反应能自发进行，则 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$ 的反应，低温能自发进行； $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ 的反应，高温能自发进行； $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S > 0$ 的反应，任何温度下都能自发进行； $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S < 0$ 的反应，任何温度下都不能自发进行。

2. (1) < (2) - (2a+3b-c)

(3) 500 K 时，反应的平衡常数很小，反应正向进行程度小（或 500 K 时催化剂失活等，合理即可）

命题点 ▶ 反应热的计算

【解析】(1) 随温度升高，平衡常数减小，说明温度升高，平衡逆向移动，正反应为放热反应 ($\Delta H < 0$)。

(2) 合成反应的热化学方程式为 $2\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H$ ；各物质的燃烧热的热化学方程式为①

$\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、② $\text{H}_2(\text{g}) +$

$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_2 = -b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、

③ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + \frac{5}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$\Delta H_3 = -c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，目标反应 = 2×反应① + 3×反应② - 反应③，则 $\Delta H = 2\Delta H_1 + 3\Delta H_2 - \Delta H_3 = -(2a+3b-c) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 该反应为放热反应，温度升高平衡常数减小，500 K 时平衡常数 $< 1.3 \times 10^{-3}$ ，即反应正向进行的程度很小，故即使压强很大，乙二醇产率也很低；也可能是在高温条件下，催化剂失去活性。

3. $\Delta H_2 - \Delta H_1$

命题点 ▶ 盖斯定律

【解析】目标反应 = 反应Ⅱ - 反应Ⅰ，根据盖斯定律可知，水气变换反应的 $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$ 。

4. $-200(X+Y)$

命题点 ▶ 反应热的计算

【解析】结合已知信息，在同温同压下，以等物质的量的 BL 或 BD 为初始原料，达到平衡时的状态相同，两个平衡完全等效，物质的量均为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 时两过程能量变化的差值为 $(X+Y) \text{ kJ}$ ，则物质的量为 1 mol 时二者能量差值为 $200(X+Y) \text{ kJ}$ ，反应Ⅰ为放热反应，故焓变 $\Delta H = -200(X+Y) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。