

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 ▶ 放热反应能量变化图像判断

【解析】 $\Delta H < 0$ 的反应为放热反应，反应物的总能量高于生成物的总能量，液化放热， $B(g)$ 的总能量高于 $B(l)$ 的总能量，所以 B 图像正确。

2. D 考查点 ▶ 化学反应中能量的变化、化学键变化与能量变化的关系

【解析】断键吸热，过程 I 断裂了 X_2 和 O_2 中的化学键，过程 I 是

知识点

吸热过程，A 正确；燃烧反应都是放热反应，该反应过程的 ΔH 一定小于 0，B 正确；过程 III 中 O 原子和 X 原子之间形成了共价键，C 正确；该反应过程中化学能不止转化为热能，还转化为光能，D 错误。

3. C 考查点 ▶ 化学反应与能量变化

【解析】 C_xH_y 燃烧生成二氧化碳和水，是被氧化，化合价升高，则 $M \rightarrow N$ 是化合价降低，故 M 和 N 分别是 CuO 和 Cu_2O ，A 正确；若②中燃料为 CH_4 ，则完全反应时需要的氧气的物质的量为 CH_4 物质的量的 2 倍，①中所需空气物质的量则为 CH_4 物质的量的 10 倍，体积比约为 1:10，B 正确；根据盖斯定律可知，一个化学反应不管是一步完成还是几步完成，反应热相等，故相同条件下，理论上燃料通过化学链燃烧和在空气中直接燃烧放出的热量相等，C 错误；由图示可知，从燃料反应器中出来的只有 CO_2 和水， CO_2 纯度更高，利于富集，若在空气中燃烧，还会有 N_2 、 O_2 等其他

关键点

气体，且不易分离提纯，D 正确。

4. C 考查点 ▶ 放热反应、氧化还原反应、活化能、热化学方程式

【解析】根据图像可知，反应①中反应物总能量高于生成物总能量，则反应①为放热反应，A 正确；反应②中只有 I 元素的化合价发生变化，则反应②是同种元素间发生的氧化还原反应，B 正确；反应①比反应②的速率慢，与反应①中正反应的活化能比反应②中正反应的活化能大有关，C 错误； $H_2(g) + 2ICl(g) = I_2(g) + 2HCl(g)$ 为放热反应，反应物总能量和生成物总能量差值等于 $218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则该反应的焓变 $\Delta H = -218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，D 正确。

5. D 考查点 ▶ 催化剂对化学反应的影响、物质的稳定性的比较

【解析】由图可知，有催化剂时，甲醇催化氧化生成甲醛的活化能比生成 CO 的活化能小，主要产物为甲醛，A 正确；无催化剂时，甲醇生成甲醛的活化能比生成 CO 的活化能大，升高温度，甲醇生成甲醛的反应速率增大的程度更大，更有利于提高甲醛的产率，B 正确；由图可知，二氧化碳具有的能量比 CO 低，则该条件下二氧化碳的稳定性比 CO 强，C 正确；由图可知，该催化剂能增大甲醇生成 CO 的活化能，降低甲醇催化氧化生成甲醛的活化能，所以该催化剂降低了甲醇生成 CO 的反应速率，增大了甲醇催化氧化生成甲醛的反应速率，D 错误。

刷提分

1. B 突破点 ▶ 催化剂及其对反应速率的影响

【解析】由图可知产物 1 的能量大于产物 2 的能量，故产物 2 更稳定，A 错误；由图可知固体酸分子筛中有一 OH，乙醇中也有

—OH, 可通过分子间氢键使固体酸分子筛吸附乙醇, B 正确; 由题意可知, 固体酸分子筛作反应的催化剂, 催化剂不能改变反应的焓变, C 错误; 由图可知生成产物 1 的决速步骤为生成过渡态 TS_1 的那步, 活化能为 $36.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} - (-9.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = 46 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 错误。

2. C 突破点 ▶ 生成热与物质稳定性之间的关系、化学反应中热量 (Q) 及 ΔH 相关计算、热化学方程式书写及正误判断、盖斯定律与热化学方程式

【解析】由图可知, 四种含锡物质中 $\text{SnO}_2(\text{s})$ 的生成热最小, 则 $\text{SnO}_2(\text{s})$ 的能量最低, 也最稳定, A 正确; 由生成热的定义可得热化学方程式: ① $\text{Sn}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_2(\text{s}) \quad \Delta H_1 = -325.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、② $\text{Sn}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_4(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -471.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由②-①可得 $\text{SnCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_4(\text{g})$, 则由盖斯定律可得该反应的 $\Delta H = (-471.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-325.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -146.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 正确; 由生成热的定义可得热化学方程式: ③ $\text{Sn}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{SnO}(\text{s}) \quad \Delta H_3 = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、④ $\text{Sn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SnO}_2(\text{s}) \quad \Delta H_4 = -580.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由 $2 \times \text{③} - \text{④}$ 可得 $\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{Sn}(\text{s}) = 2\text{SnO}(\text{s})$, 则由盖斯定律可得该反应的 $\Delta H = (-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 - (-580.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +9.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, C 错误; 由生成热的定义可得热化学方程式: $\text{Sn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SnO}_2(\text{s}) \quad \Delta H = -580.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $30.2 \text{ g SnO}_2(\text{s})$ 的物质的量: $\frac{30.2 \text{ g}}{151 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.2 \text{ mol}$, 则放出热量 = $580.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.2 \text{ mol} = 116.14 \text{ kJ}$, D 正确。

3. B 考查点 ▶ 反应历程图分析

【解析】由题意可知, 乙烯(g) 生成环氧乙烷(g) 的反应为 $2\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{Ag}} 2 \text{ } \bigtriangleup \text{O}(\text{g})$, 该反应是熵减反应, 反应熵变 $\Delta S < 0$, A 错误; 由题图可知, 中间体生成 $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{ads})$ 的活化能为 $(-124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 正确; 由图可知, 环氧乙烷(g) 的能量高于乙醛(g), 则环氧乙烷(g) 转化为乙醛(g) 的 $\Delta H = -219 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 错误; 反应的活化能越大, 反应速率越慢, 由题图可知, 中间体生成吸附态环氧乙烷的活化能较大, 则生成吸附态环氧乙烷的速率比生成吸附态乙醛的慢, D 错误。

4. D 创新点 ▶ 放热反应与吸热反应的判断、焓变的比较、盖斯定律

思路分析

由表可知, 实验 I 反应后温度降低, 则⑥ $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_6 > 0$; 实验 II 反应后温度升高, 则⑦ $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_7 < 0$ 。

【解析】由盖斯定律可知①+②+③得⑦ $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 则 $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_7 < 0$, A 正确; ①中只存在化学键的形成, 成键释放能量, $\Delta H_1 < 0$, B 正确; ⑤为氢离子和氢氧根离子反应生成水, 属于中和反应, 中和反应放热, $\Delta H_5 < 0$, ③为 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 分解为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 该分解反应吸热, $\Delta H_3 > 0$, 则 $\Delta H_3 > \Delta H_5$, C 正确; 由盖斯定律可知, ⑦-2×⑥得④ $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \quad \Delta H_4 = \Delta H_7 - 2\Delta H_6 < 0$, 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 考查点 ▶ 键能计算反应热

【解析】该反应是气体分子总数增加的反应, $\Delta S > 0$, A 错误; Si 为固体, 不能出现在平衡常数表达式中, 该反应的平衡常数 $K = \frac{c^3(\text{HCl})}{c(\text{SiHCl}_3) \cdot c(\text{H}_2)}$, B 错误; $\text{SiHCl}_3 \sim 3\text{Si}-\text{Cl} \sim \text{Si}-\text{H}$, $\text{H}_2 \sim \text{H}-\text{H}$,

$\text{HCl} \sim \text{H}-\text{Cl}$, $\text{Si} \sim 2\text{Si}-\text{Si}$, 根据 $\Delta H = \text{反应物总键能} - \text{生成物总键能}$, 可知 $\Delta H = 3E(\text{Si}-\text{Cl}) + E(\text{Si}-\text{H}) + E(\text{H}-\text{H}) - 3E(\text{H}-\text{Cl}) - 2E(\text{Si}-\text{Si})$, C 正确; SiHCl_3 中 Si 为 +4 价, H、Cl 均为 -1 价, 根据

关键点

氧化还原反应规律和质量守恒可知 SiHCl_3 与水反应生成 H_2SiO_3 、 HCl 、 H_2 三种物质, D 错误。

关键点

2. D 考查点 ▶ 化学反应中能量的变化、化学键与反应能量的变化、燃烧热计算

【解析】由图可知 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H =$

$-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即氢气的燃烧热 $\Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 正

确; $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 物质的状态由气态变为液态, 放出热量, 混乱程度减小, 则 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, B 正确; 在条件不变的情况下, 化学反应的反应热只与反应体系的始态和终态有关, 与反应

途径无关, C 正确; 氢气的燃烧反应是放热反应, 即反应热 = 反应物总键能 - 生成物总键能 < 0 , 因此断裂 2 mol H_2 和 1 mol O_2 中化学键所需能量小于断裂 2 mol H_2O 中化学键所需能量, D 错误。

3. A 考查点 ▶ 反应热大小比较、盖斯定律

【解析】由于基态 Na 原子核外有 3 个电子层, 基态 K 原子核外有 4 个电子层, Na 的最外层电子受原子核的吸引力较大, 故其失去最外层一个电子所需的能量较大, 因此 $2\text{Na}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Na}^+(\text{g})$

$\Delta H'_3 > \Delta H_3$, A 正确; 溴原子电子层数比氯原子多, 非金属性弱于氯, 得到电子的能力弱于氯, 得到一个电子放出的能量较少, 故在

相同条件下, $2\text{Br}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{g}) \quad \Delta H'_5 > \Delta H_5$, B 错误; $\text{KCl}(\text{g})$ 比 $\text{KCl}(\text{s})$ 能量高, 且 $\text{KCl}(\text{s})$ 中含离子键, 则 $\Delta H_7 < 0$, $\text{KCl}(\text{g})$ 分子间

距离较大, 分子间作用力可以忽略不计, 由 $\text{KCl}(\text{g})$ 到 $\text{KCl}(\text{s})$ 的过程中未形成分子间作用力, C 错误; 由盖斯定律可知, $\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 = \Delta H_1$, D 错误。

4. (1) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) +137

考查点 ▶ 热化学方程式的书写

【解析】(1) 0.5 mol CH_4 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和液态水时, 放出 445 kJ 热量, 则 1 mol CH_4 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和液态水时放

出 $445 \text{ kJ} \times 2 = 890 \text{ kJ}$ 热量, 所以 CH_4 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和液态水的热化学方程式为 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

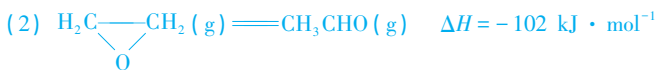
$\Delta H = -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 已知 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 完全燃烧生成 $\text{SO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, H_2S 的燃烧热 $\Delta H = -a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以 H_2S 的燃烧热的热化学方程式为

$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 由表格数据可知: ① $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H = -1\,560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ② $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H = -1\,411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ③ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H =$
 $-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据盖斯定律: ① - ② - ③ 得 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons$
 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = [-1\,560 - (-1\,411) - (-286)]$
 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5. (1) 83



(写 EO、AA 也可以)

考查点 ▶ 盖斯定律与热化学方程式

【解析】(1) 中间体 OMC 生成吸附态 EO(ads) 的活化能为
 $[-93 - (-176)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 根据图中相对能量, 由 EO(g) 生成 AA(g) 的热化学方程式
 为 $\text{EO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AA}(\text{g}) \quad \Delta H = -102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

刷 提分

1. D 突破点 ▶ 热化学方程式、盖斯定律的应用

【解析】反应①-反应②得 $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H =$
 $\Delta H_1 - \Delta H_2$, 该化合反应为放热反应, 故 $\Delta H_1 - \Delta H_2 < 0$, A 正确; 反应②
 中 C(s) 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在高温下反应生成 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$, 为吸热反
 应, B 正确; 根据盖斯定律可知, ⑤ \times 2-④ \times 3 得 $3\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons$
 $2\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +140.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 正确; 根据
 盖斯定律可知, ③ \times 3+⑤得 $3\text{CO}(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) +$
 $3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -401.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 错误。

2. D 突破点 ▶ 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, 可知碳碳
 三键的键能小于 3 倍的碳碳单键的键能, 故小于 $1\,038 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 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 键的键能大小关系为 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 原子间以 σ 键连接, 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。

3. CD 考查点 ▶ 基元反应与反应历程、化学键的断裂与形成、热化学方程式含义

【解析】HCOOH 催化释放氢的过程涉及 N—H 极性键的断裂和
 形成, O—H 极性键的断裂以及 H—H 非极性键的形成, 故 A 正
 确; HCOOD 代替 HCOOH, 分解反应除生成二氧化碳外, 还应该
 生成 HD 分子, 故 B 正确; 由图乙可知, II \rightarrow III 过程中断裂 O—H
 键, III \rightarrow IV 过程中断裂 C—H 键, III \rightarrow IV 的活化能大于 II \rightarrow III 的
 活化能, 故在催化剂表面解离 C—H 键比解离 O—H 键更难, 故
 C 错误; 图乙表示 1 分子 HCOOH(g) 催化生成二氧化碳气体和
 氢气时放出能量为 0.45 eV , 而热化学方程式中的 ΔH 是 1 mol
 物质反应的热量变化, 故 D 错误。

4. D 考点 ▶ 盖斯定律与热化学方程式、与转化率变化有关图像的分析

【解析】根据盖斯定律,由①+②可得目标反应方程式,则 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = +206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 项正确;若在体系中加入 CaO , CaO 会与生成的 CO_2 反应生成 CaCO_3 ,从而降低反应体系中 CO_2 浓度(分压),使平衡正向移动,提高 H_2 的平衡产率, B 项正确;由图中可知, 800 K 左右时甲烷转化率约为 40%, 氢气质量分数约为 20%, 随温度升高, 氢气在出口气中的质量分数增大, 到约 900 K 时达最大值, 之后甲烷转化率增大, 而氢气在出口气中质量分数减小, 说明 800 K 时产氢速率大于透氢速率, C 项正确;由图示可见, 在约 900 K 时甲烷转化率和氢气质量分数均达到较高水平, 此时氢气和二氧化碳在出口气中的质量分数相近, 不利于分离出其中的 H_2 , 故 900 K 不是该装置理想工作温度, D 项错误。

关键点拨 在常温下, 氧化钙(CaO)和二氧化碳(CO_2)不会直接反应。只有在高温(500 摄氏度以上)时, 它们才会发生直接反应, 生成碳酸钙(CaCO_3)。

5. (1) -136.2

(2) $+41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

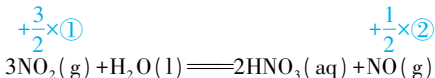
(3) -171.3

(4) $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$\Delta H = -1.02 N_A \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$

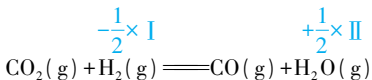
考点 ▶ 热化学方程式的书写及反应热的计算

【解析】(1) 给已知热化学方程式依次编号为①、②, 分析目标方程式, 找出在所给①②反应中只出现一次的物质(找唯一), 确定化学计量数, 注意“同侧为正, 异侧为负”, 可得:



则目标方程式 $= \frac{3}{2} \times \textcircled{1} + \frac{1}{2} \times \textcircled{2}$, 由盖斯定律得, $\Delta H = \frac{3}{2} \times (-116.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + \frac{1}{2} \times 75.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -136.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 分析目标方程式, 找出在所给 I、II 反应中只出现一次的物质(找唯一), 确定化学计量数, 注意“同侧为正, 异侧为负”, 可得:



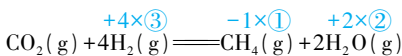
则目标方程式 $= \frac{1}{2} \times \text{II} - \frac{1}{2} \times \text{I}$, 根据盖斯定律可得 $\Delta H = \frac{1}{2} \times 329 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \frac{1}{2} \times 247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 由标准燃烧热数据可得如下热化学方程式:

① $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、

③ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

分析目标方程式, 找出在所给①、②、③变化中只出现一次的物质(找唯一), 确定化学计量数, 注意“同侧为正, 异侧为负”, 可得:



则目标方程式 $= 4 \times ③ - ① + 2 \times ②$, 由盖斯定律可知, $\Delta H = 4 \times (-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2 \times (+40.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -171.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) 该反应的总反应为 $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 由图可知, 1 个 $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}(\text{g})$ 分子参加反应时放出热量 1.02 eV, 则反应的热化学方程式为 $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -1.02N_A \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$, 注意热化学方程式的反应热是 1 mol 的

关键点

应方程式的热量。

6.D 创新点 ▶ 标准摩尔生成焓的应用

【解析】由图知, $\text{NO}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓为 $+91.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$ 的 $\Delta H =$ 反应物键能之和 - 生成物键能之和 > 0 , 即 2 mol $\text{NO}(\text{g})$ 的键能小于 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 的键能之和, A 错误; 物质能量越低越稳定, $\text{NH}_3(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓为 $-45.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓为 $+50.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, N_2 和 H_2 反应生成 NH_3 放热, 而生成 N_2H_4 吸热, 则 NH_3 的能量比 N_2H_4 低, 热稳定性大小关系为 肼 $<$ 氨, B 错误; 合成氨反应属于放热反应, 0.5 mol N_2 和 1.5 mol H_2 合成氨, $\Delta H =$ 正反应的活化能 - 逆反应的活化能 $= -45.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由于逆反应的活化能未知, 则正反应的活化能的值不能确定, C 错误; 由题图数据可计算出 ① $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -91.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ② $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g}) \quad \Delta H = +182.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ③ $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -483.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $6\text{NO}(\text{g}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) = 5\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 可由 $-3 \times ② - 2 \times ① + 3 \times ③$ 得到, 则其反应热 $\Delta H = -3 \times 182.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times (-91.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 3 \times (-483.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1815 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 正确。

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。

关键点拨

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 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. $657.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

命题点 ▶ 盖斯定律

【解析】题给反应 I × 3 - 反应 II × 2 即可得 $3\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4\text{CO}(\text{g}) + 8\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = (246.5 \times 3 - 41.2 \times 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 657.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4. +14.8

命题点 ▶ 盖斯定律的应用

【解析】反应 III = 反应 II - 反应 I, 根据盖斯定律, $\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -378.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +14.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5. -45

命题点 ▶ 化学反应原理综合

【解析】根据题图中的能量数据可知, 题给反应的 $\Delta H = (+473 + 654 - 339 - 397 - 436) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。