



全国硕士研究生农学门类入学考试辅导丛书

化 学

复习指南暨习题解析

赵士铎 周 乐 主编
董元彦 张曙生

第8版

面向农学门类 名校名师编审
融通主流教材 精讲重点考点
解析习题试题 轻松复习应考



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE



06
317-
全国硕士研究生农学门类入学考试辅导丛书

化 学

复习指南暨习题解析

赵士铎 周 乐 主编
董元彦 张曙生

第 8 版

面向农学门类 名校名师编审
融通主流教材 精讲重点考点
解析习题试题 轻松复习应考



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE

图书在版编目(CIP)数据

化学复习指南暨习题解析/赵士铎等主编. —8版. —北京:中国农业大学出版社,2015.7
ISBN 978-7-5655-1308-4

I. ①化… II. ①赵… III. ①化学-研究生-入学考试-自学参考资料 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 144778 号

书 名 化学复习指南暨习题解析(第 8 版)

作 者 赵士铎 周 乐 董元彦 张曙生 主编

策划编辑 丛晓红 席 清 张 蕊

责任编辑 冯雪梅

封面设计 郑 川

责任校对 王晓凤 陈 莹

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路 2 号

邮政编码 100193

电 话 发行部 010-62818525,8625

读者服务部 010-62732336

编辑部 010-62732617,2618

出 版 部 010-62733440

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

e-mail cbsszs @.cau.edu.cn

经 销 新华书店

印 刷 北京时代华都印刷有限公司

版 次 2015 年 7 月第 8 版 2015 年 7 月第 1 次印刷

规 格 787×1 092 16 开本 17 印张 420 千字

定 价 36.00 元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

编写人员

董元彦(华中农业大学)
周 乐(西北农林科技大学)
冯贵颖(西北农林科技大学)
王俊儒(西北农林科技大学)
李宝华(沈阳农业大学)
岳霞丽(华中农业大学)
马晶军(河北农业大学)
周 欣(河北农业大学)
张 莉(中国农业大学)
肖玉梅(中国农业大学)
边庆花(中国农业大学)
杨新娟(西北农林科技大学)
张曙生(中国农业大学)
赵士铎(中国农业大学)

前 言

为帮助广大农林院校的本科生及考研学生更好地系统复习和备考,根据研究生入学考试的特点和各校课程教学的基本要求,由部分农业院校相关课程教师共同编写了这本《化学复习指南暨习题解析》学习辅导书。本书内容包括无机化学(普通化学)、分析化学和有机化学等公共基础课。由于各校在相关课程教学要求方面不尽相同,本书参照有关院校相关课程教学要求,对编写内容和习题进行了筛选。

“普通化学与分析化学”的考查范围除了基本化学原理、物质结构等内容外,将四大平衡与分析化学内容合并列出,对考生综合运用普通化学知识分析问题、解决问题的能力提出了一定的要求。

“有机化学”的基本内容改变了一般按有机化合物分类的方法,按有机化学基本概念、基本理论、基本知识、有机化学反应及应用的格局编写,形成分类总结的框架。

本书注重问题的总结与分析,通过大量例题解析,列举了各方面知识点,以期帮助读者掌握基本的分析问题、解决问题的方法。书中的例题和自测题按“单项选择题”、“填空题”、“计算、分析与合成题”三种考试题型的形式给出,以期帮助读者适应一般研究生入学考试要求。

作为编者,我们真诚地希望考生在复习时,首先要认真阅读教材,掌握各科化学的基本内容,然后参考本书的总结,巩固所学的知识,提高解题能力。

尽管我们本着帮助考生系统复习备考的良好愿望,尽力编好这本书,但限于自身能力,仍不免有疏漏之处,恳请读者及专家们批评指正。

编 者

2015年6月

目 录

第一部分 普通化学与分析化学	(1)
一、溶液和胶体	(3)
二、化学热力学基础	(10)
三、化学平衡和化学反应速率	(21)
四、物质结构	(31)
五、分析化学概论	(38)
六、酸碱平衡和酸碱滴定法	(49)
七、沉淀溶解平衡和沉淀滴定法	(69)
八、氧化还原反应和氧化还原滴定法	(80)
九、配位化合物和配位滴定法	(90)
十、分光光度法	(102)
十一、电势分析法	(106)
第二部分 有机化学	(111)
一、考试内容和考题类型	(113)
二、复习要点	(122)
三、基本概念、基本理论和基本知识	(137)
四、有机反应及其应用	(179)
五、有机化合物的鉴别	(210)
六、有机化合物的结构推测	(217)
七、有机合成设计	(225)
第三部分 模拟题	(235)
卷 1	(237)
卷 2	(243)
卷 3	(249)
模拟题答案	(255)

第一部分

普通化学与分析化学

一、溶液和胶体

(一) 考试指南

1. 分散系的分类及其特点

一种或几种物质分散在另一种物质中构成的系统称为分散系。被分散的物质为分散质，分散分散质的物质为分散介质。分散系中，分散介质是连续相，分散质则是不连续相，作为小颗粒分散在分散介质中。

按分散质粒径 d 大小，分散系可分为三类，见表 1-1。

表 1-1 按分散质粒大小分类的分散系

粒径	分散系	特 点
$d > 100 \text{ nm}$	粗分散系	分散质粒子不能透过半透膜和滤纸，分散系不稳定
$1 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm}$	胶体分散系	分散质粒子可穿过滤纸，但不能穿透半透膜，分散系稳定
$d < 1 \text{ nm}$	均相掺和物	分散质粒子可穿过滤纸和半透膜，分散系稳定

通常说的溶液就是液态的或固态的均相掺和物。

2. 溶液的组成标度

溶液的组成标度是表示溶液组成的物理量。常用的有物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数(又称为物质的量分数)、质量分数、质量浓度等。在使用物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数时，一定要用化学式指明物质的基本单元。

3. 稀溶液

稀溶液，一般指溶质的摩尔分数 ≤ 0.02 的溶液，其中溶质对溶剂的作用可忽略。因此，稀溶液中的溶剂与纯溶剂的差异仅仅在于摩尔分数的减小。所以，相同溶剂的溶质摩尔分数相同的稀溶液，必定具有一系列相同的性质，即稀溶液与纯溶剂相比产生的蒸气压降低、沸点升高、凝固点下降以及渗透压。这些与溶质本性无关而与溶质的浓度有关的特性称为稀溶液的依数性，也称稀溶液的通性。

由于溶液中溶剂的摩尔分数低于纯溶剂的摩尔分数，故溶液中溶剂的蒸气压低于同温度下纯溶剂的蒸气压：非电解质稀溶液中溶剂的蒸气压 p 等于纯溶剂的蒸气压 p^* 与溶液中溶剂的摩尔分数 $x(A)$ 的乘积，即

$$p = p^* x(A)$$

对二组分稀溶液,上式又可表示为:

$$\Delta p = p^* x(\text{B})$$

式中, Δp 为溶剂的蒸气压下降。以上两式是拉乌尔定律的两种不同的表示。

对于难挥发非电解质稀溶液,拉乌尔定律又可表述为:一定温度下,难挥发非电解质稀溶液蒸气压下降等于纯溶剂的蒸气压与溶质摩尔分数的乘积。

溶液的沸点是溶液蒸气压等于外压时的温度。难挥发溶质的溶液蒸气压下降,必然引起其沸点升高。

难挥发非电解质的稀溶液,沸点升高与溶质的质量摩尔浓度成正比:

$$\Delta T_b = K_b b(\text{B})$$

式中, K_b 为溶剂的沸点升高常数,其只与溶剂的性质有关,而与溶质的性质及浓度无关。

溶液的凝固点是溶液中溶剂的蒸气压与纯固态溶剂的蒸气压相等时的温度。稀溶液中,溶剂蒸气压下降,必然引起稀溶液的凝固点降低。

非电解质的稀溶液,凝固点降低与溶质的质量摩尔浓度成正比:

$$\Delta T_f = K_f b(\text{B})$$

式中, K_f 为溶剂的凝固点降低常数,其只与溶剂的性质有关,而与溶质的性质及浓度无关。同一溶剂的凝固点降低常数,总大于沸点升高常数。因为无论溶质是否易挥发,溶剂的蒸气压下降均遵从拉乌尔定律,故凝固点降低公式,对难挥发非电解质或易挥发非电解质稀溶液均适用。

阻止纯溶剂透过半透膜向溶液扩散,需施加于溶液的最小压力称为溶液的渗透压。一定温度下,渗透压与溶液的物质的量浓度成正比:

$$\Pi = cRT$$

式中, c 为溶液的物质的量浓度, T 为热力学温度, R 为摩尔气体常数。

稀溶液以上 4 性质,知其一便可知其余。

挥发性溶质也产生蒸气压,与溶剂蒸气压之和可能使溶液蒸气压不下降,反而升高;溶质是电解质时,溶液中实际存在的粒子是离子而不是分子,离子间作用复杂,浓度不易准确计算;浓溶液中,溶质对溶剂的作用不可忽略。故以上几种情况下,拉乌尔定律均不适用,所以,沸点升高、凝固点降低、渗透压公式也均不能适用(凝固点降低公式可适用于易挥发非电解质稀溶液)。

溶液以上性质,在科学研究和生活中都有重要应用,如测定熔点检验物质纯度、利用冰盐混合物作为制冷剂等。常利用测定渗透压或凝固点降低来测定溶质的摩尔质量。

根据凝固点下降公式(式中, A、B 分别表示溶剂和溶质):

$$\Delta T_f = K_f b(\text{B}) = K_f \frac{n(\text{B})}{m(\text{A})} = K_f \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})m(\text{A})}$$

推导出

$$M(B) = K_f \frac{m(B)}{\Delta T_f m(A)}$$

或根据渗透压公式:

$$\Pi = cRT = \frac{n(B)}{V} RT = \frac{m(B)}{M(B)V} RT$$

得

$$M(B) = \frac{m(B)}{\Pi V} RT$$

4. 胶体

分散质粒子的直径在 1~100 nm 范围时,分散在液体介质中可形成溶胶。溶胶是多相系统。高分子化合物分散在液体中形成高分子溶液,由于高分子化合物分子量较大,粒子直径也在 1~100 nm,所以高分子溶液有很多与溶胶相同的性质,但它们是均相体系,属于真溶液。

由于胶体粒径非常小,具有巨大的比表面,因此胶体是具有巨大表面能的热力学不稳定系统,会自发降低表面能。降低表面能有两个途径:聚结和表面吸附。聚结将使得胶体破坏,而表面吸附则使得胶体具有一定的热力学稳定性,或称为聚结稳定性。

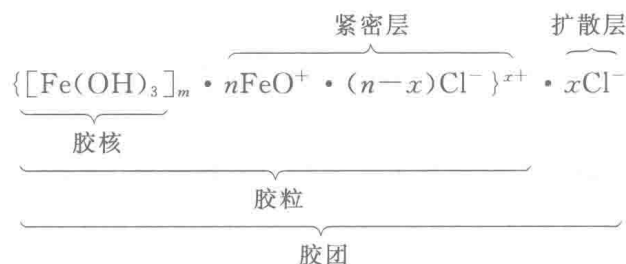
一种物质自动聚集在另一种物质表面的现象叫吸附。吸附过程放热,系统对外作功,使表面能降低。若胶体溶液中含有少量电解质,则胶体粒子将对这些离子选择性吸附:吸附剂在含有多种离子的溶液中,优先选择吸附与其组成有关的离子。例如,AgCl 固体在 AgNO₃ 溶液中优先吸附 Ag⁺,使固体带正电荷;在 NaCl 溶液中优先吸附 Cl⁻,使固体带负电荷。由于溶胶粒子对离子的选择性吸附,形成了胶团特殊的扩散双电层结构。胶团的形成过程简述如下:

①粒径在 1~100 nm 的固体粒子形成胶团的核。

②胶核的表面在溶液中进行离子选择性吸附,吸附的离子叫电位离子,使胶核表面带电。

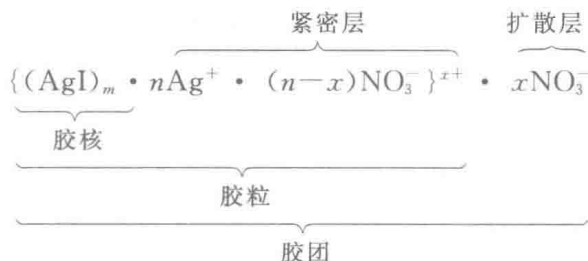
③依靠静电引力,胶核吸引溶液中相反电荷的离子,这种离子称为反离子。反离子分成两部分,一部分被电位离子牢牢吸引,与电位离子形成紧密层;其余部分受电位离子吸引与自身热运动两种作用,向外扩散,这部分离子形成扩散层。

如 Fe(OH)₃ 溶胶的胶团结构为:



其中,FeO⁺为电位离子,Cl⁻为反离子。

过量 AgNO₃ 与 KI 混合形成 AgI 固体,大量的 AgI 聚集成直径为 1~100 nm 颗粒作为胶核,溶液中还有 Ag⁺、K⁺、NO₃⁻ 等,AgI 胶核选择性地吸附 Ag⁺,而成正电溶胶,胶团结构如下:



同理,过量 KI 与 AgNO_3 混合,可形成 $\{(\text{AgI})_m \cdot n\text{I}^- \cdot (n-x)\text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K}^+$ 。

一定条件下,溶胶具有一定稳定性的原因有两点:一是聚结稳定性。胶团的扩散双电层结构使胶粒带电,静电排斥作用使胶体粒子不聚结;胶团扩散层反离子都是溶剂化离子,溶剂化膜的弹性也可防止胶体粒子间发生聚结。二是动力学稳定性。溶胶粒子的布朗运动,即粒子的热运动,可克服重力吸引,使胶体粒子不会沉淀。

使溶胶聚沉(破坏)的方法包括加大浓度,长时间加热,加电解质等,最有效的方法是加电解质。

向溶胶中加入大量电解质后,与胶粒电性相反的电解质离子进入扩散层,使扩散层变薄,甚至可进入紧密层,使胶团聚结能力变大,溶胶发生聚沉。与胶粒电性相反的离子,离子的电荷越高,聚沉能力越强。例如,对 As_2S_3 负电溶胶,不同离子的聚沉能力是 $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ 。对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 正电溶胶, $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 。相同电荷的离子半径越小,溶剂化后半半径越大,故聚沉能力越小。例如对 As_2S_3 负电溶胶,一价阳离子聚沉能力 $\text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 。电解质对溶胶的聚沉能力用聚沉值表示,聚沉值越小,聚沉能力越强。

两种电荷相反的溶胶按适当比例混合,也可以发生聚沉。例如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 正电溶胶和 As_2S_3 负电溶胶可相互沉淀。

由于溶胶粒子特殊的粒径大小和胶团特殊的双电层结构,使得溶胶具有一些有别于溶液的性质。

溶胶的光学性质:用一束可见光线照射透明的溶胶,在与光线垂直的方向上可观察到带闪光小点的光柱,这种现象称为丁达尔效应。闪光小点是胶粒发出的散射光。利用丁达尔现象可制成超显微镜。

溶胶的动力学性质:溶胶中胶粒做无规则热运动,称为布朗运动。

溶胶的电学性质:直流电场中,溶胶粒子向相应电极移动的现象称为电泳。根据胶团结构,负电溶胶的胶粒向正极泳动;反之,胶粒向负极移动。将胶粒固定,直流电场中液相向相应电极的移动称为电渗。如液相向负极移动,证明胶粒带负电。

(二)例题解析

例 1.1 饮用水中残留 Cl_2 的质量浓度 $\rho(\text{Cl}_2)$ 不得超出 $2 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,与此相当的 Cl_2 的质量摩尔浓度 $b(\text{Cl}_2)/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 约为()。

A. 3×10^{-6} ; B. 3×10^{-5} ; C. 3×10^{-3} ; D. 3×10^{-2} 。

解:因溶液极稀,密度 $\rho \approx 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

$$b(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2)}{m} = \frac{\frac{m(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2)}}{\rho \cdot V} = \frac{\rho(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2) \cdot \rho} = 3 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

答案 B 正确。

例 1.2 一蔗糖水溶液,沸点为 100.10°C 。其凝固点为()。

A. 0.36°C ; B. -0.36°C ; C. 0.028°C ; D. -0.028°C 。

解:溶液凝固点降低,此溶液凝固点应低于 0°C ,故答案 A、C 不正确;凝固点降低常数大于沸点升高常数,凝固点降低比沸点升高显著,故答案 D 不正确。答案 B 正确。

例 1.3 取下列物质各 1 g,分别溶于 1 000 g 苯。溶液凝固点最高的为()。

A. CH_3Cl ; B. CH_2Cl_2 ; C. CHCl_3 ; D. CCl_4 。

解:以上 4 物质,摩尔质量依次增大,所以溶液质量摩尔浓度依次降低,故答案 D 正确。

例 1.4 下列叙述错误的为()。

A. 相同温度下, $c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蔗糖水溶液和 $c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蔗糖乙醇溶液,渗透压相等;

B. $b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的蔗糖乙醇溶液和 $b(\text{C}_6\text{H}_6) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的苯乙醇溶液,凝固点降低相等;

C. $c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蔗糖水溶液和 $c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蔗糖水溶液用半透膜隔开,水从后者向前者渗透;

D. 质量摩尔浓度相同的稀蔗糖水溶液、葡萄糖水溶液,沸点相等。

解:一定温度下,渗透压大小只与溶质的物质的量浓度有关,答案 A 叙述正确;凝固点降低公式,适用于难挥发、易挥发溶质,答案 B 叙述正确;相同溶剂的难挥发非电解质稀溶液,沸点只与溶质质量摩尔浓度有关,答案 D 叙述正确。相同溶剂浓度不同的两种溶液被半透膜隔开,溶剂由渗透压较小的溶液向渗透压较大的溶液渗透,答案 C 叙述不正确,错误的应为 C。

例 1.5 溶胶是分散质粒径在_____范围的分散系,是_____的热力学不稳定系统。

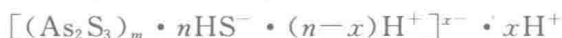
解: $1 \sim 100 \text{ nm}$; 具有巨大表面能。

例 1.6 溶胶具有一定的聚结稳定性的原因是_____和_____,具有一定动力学稳定性的原因是_____。

解:胶粒带电; 溶剂化膜的保护; 布朗运动(热运动)。

例 1.7 利用反应 $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$ 制备硫化砷溶胶。硫化砷溶胶的胶团结构为_____。

解: As_2S_3 固体颗粒是硫化砷溶胶的胶核,根据离子选择性吸附规则,胶核优先吸附与自身有关的 HS^- , HS^- 成为电位离子, H^+ 为反离子,所以胶团结构为



例 1.8 实验室常用冰盐做制冷剂。请简述其原理。

解:当食盐和冰放在一起,食盐会溶解于冰表面的水中,形成了溶液,使水的凝固点降低,导致冰的融化。在融化过程中因大量吸热而使环境制冷。

例 1.9 说明过量施肥会使农作物枯萎的原因。

解:植物的细胞膜是半透膜,如果施肥过量,使土壤溶液浓度过高,渗透压高于植物根系细胞液,植物体内水分会渗入土壤,使植物枯萎,俗称“烧苗”。

例 1.10 有两种溶液,一个为 1.50 g 尿素溶在 200 g 水中,另一个为 42.8 g 未知物溶于

1 000 g 水中,两种溶液在同一温度结冰。求未知物的摩尔质量。

解:

根据

$$\Delta T_f = K_f \cdot b(B) = K_f \frac{m(B)}{m(A) \cdot M(B)}$$

得

$$\frac{m\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}}{m(\text{H}_2\text{O})_1 \cdot M\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}} = \frac{m(\text{未知})}{m(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot M(\text{未知})}$$

$$M(\text{未知}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})_1 \cdot M\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\} \cdot m(\text{未知})}{m\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\} \cdot m(\text{H}_2\text{O})_2} =$$

$$\frac{200 \text{ g} \times 60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 42.8 \text{ g}}{1.50 \text{ g} \times 1\,000 \text{ g}} = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(三) 自 测 题

1.1 已知水的凝固点下降常数 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,若 $b(\text{AB}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 AB 水溶液的凝固点是一 $0.018\,6^\circ\text{C}$,则 AB 分子的离解度为()。

- A. 100%; B. 99%;
C. 1.0%; D. 0.0%。

1.2 果糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) (I)、葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) (II)、蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) (III) 三种水溶液,溶质的质量分数均为 0.01,则三溶液渗透压大小的关系是()。

- A. $\Pi_I = \Pi_{II} = \Pi_{III}$; B. $\Pi_I = \Pi_{II} > \Pi_{III}$;
C. $\Pi_I > \Pi_{II} > \Pi_{III}$; D. $\Pi_I = \Pi_{II} < \Pi_{III}$ 。

1.3 将 0°C 的冰放进 0°C 的盐水中,则()。

- A. 冰—水平衡; B. 水会结冰;
C. 冰会融化; D. 与加入冰的量有关,因而无法判断将发生何种变化。

1.4 蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)、葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 各 10 g,分别溶入 100 g 水中,成为 A、B 两溶液。用半透膜将两溶液隔开,则()。

- A. A 中水渗入 B; B. B 中水渗入 A;
C. 没有渗透现象; D. 以上情况都可能。

1.5 氢氧化铁溶胶粒子在电场中向负极移动。不能使该溶胶聚沉的方法是()。

- A. 加入 K_2SO_4 ; B. 加入带正电荷的溶胶;
C. 加热; D. 加入带负电荷的溶胶。

1.6 $c(\text{KCl}) = 0.005\,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钾水溶液与 $c(\text{AgNO}_3) = 0.004\,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸银水溶液等体积混合,所得 AgCl 溶胶的胶团的结构为()。

- A. $\{(\text{AgCl})_m \cdot n\text{Cl}^- (n-x)\text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K}^+$;
B. $\{(\text{AgCl})_m \cdot n\text{Ag}^+ (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$;
C. $\{(\text{AgCl})_m \cdot n\text{NO}_3^- (n-x)\text{Ag}^+\}^{x-} \cdot x\text{Ag}^+$;
D. $\{(\text{AgCl})_m \cdot n\text{K}^+ (n-x)\text{Cl}^-\}^{x+} \cdot x\text{Cl}^-$ 。

1.7 土壤胶粒带负电荷,对它凝结能力最强的电解质是()。

A. Na_2SO_4 ; B. AlCl_3 ; C. MgSO_4 ; D. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

1.8 某溶胶在电渗时液体向负极移动,说明胶粒带____电。

1.9 对氢氧化铁溶胶, K_2SO_4 的聚沉值与 KCl 的聚沉值相比,____较小。

1.10 江河入海口形成三角洲,原因之一是海水中 NaCl 对江水中土壤溶胶的_____作用造成的。

1.11 某化合物 2.00 g 溶于 100 g 水,溶液沸点为 100.125°C 。已知水的 $K_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,求 (1)该化合物的摩尔质量;(2)在 298 K 时溶液的渗透压。

1.12 将 15.6 g 苯溶于 400 g 环己烷(C_6H_{12})中,该溶液的凝固点比纯溶剂低 10.1°C 。计算环己烷的凝固点降低常数。

1.13 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)6.84 g 溶于 50.0 g 水中,计算溶液的质量摩尔浓度及蔗糖的物质的量分数。

自测题答案

1.1 D 1.2 B 1.3 C 1.4 A 1.5 B 1.6 A

1.7 B 1.8 负 1.9 K_2SO_4 1.10 聚沉

1.11 $83.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 595 kPa

1.12 $20.2 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

1.13 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; 7.1×10^{-3}

二、化学热力学基础

(一) 考试指南

1. 热力学基本概念

(1) 状态函数, 功和热 热力学中, 将研究的对象称为系统。热力学系统是由大量微观粒子构成的宏观系统。系统之外与系统密切相关的周围部分称为环境。

系统的物理性质与化学性质的综合表现称为系统的状态。用来描述系统状态的宏观物理量称作系统的性质, 或称为状态函数。 n 、 T 、 p 、 V 、 U 、 H 、 G 、 S 等均为状态函数。状态函数有两个重要的性质: 系统状态一定, 状态函数确定, 状态变化, 状态函数也变化; 当系统发生变化, 或说发生了一个过程, 由初始状态变到终止状态, 状态函数的改变等于终态时的状态函数的量减去初态时的状态函数的量, 故状态函数的变化只与过程有关而与变化所经由的途径无关。

热力学系统在变化过程中与环境以功和热两种形式进行能量的交换。热和功总是伴随系统变化过程出现的, 所以功和热不是描述系统状态的物理量, 不是状态函数。因此, 功和热不但与变化过程有关, 还与变化途径有关。系统在两个确定状态间经由不同途径发生同一变化, 热、功均不一定相同。热是系统与环境间由于有温度差而传递的能量形式, 符号为 Q , SI 单位为 J。规定: 系统吸热, $Q > 0$; 系统放热, $Q < 0$ 。功是除热以外, 系统与环境间以其他形式传递的能量形式, 符号为 W , SI 单位为 J。规定: 系统对环境做功, $W < 0$; 环境对系统做功, $W > 0$ 。热力学中, 将功分为体积功和非体积功。系统的定压体积功为:

$$W = -p_e \Delta V$$

非体积功指除体积功以外其他形式的功(如电功、机械功、表面功等)。

(2) 热力学第一定律, 定容热和定压热 能量守恒原理应用于热力学系统, 就称为热力学第一定律: 对于与环境只有能量交换、无物质交换的封闭系统, 若环境对系统作功 W , 系统从环境吸热 Q , 系统能量的变化必定等于功与热的代数和:

$$\Delta U = Q + W$$

定义 U 为系统的热力学能。热力学能是系统内部能量的总和, 其绝对值无法测量。热力学能是系统的一个重要的状态函数。热力学能的 SI 单位为 J。

系统在定容过程中吸收或放出的热叫做定容热。热力学第一定律可证得, 在不作非体积功条件下, 定容热等于系统热力学能变:

$$Q_v = \Delta U$$

系统在定压过程中吸收或放出的热叫做定压热。热力学第一定律可证得,在不作非体积功条件下,定压热等于系统焓变:

$$Q_p = \Delta H$$

焓是系统的一个重要的状态函数。根据其定义: $H = U + pV$, 在等温、定压且不作非体积功条件下,若忽略压力对固、液体体积变化的影响,且视气体为理想气体,可得:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

需注意,此条件下 ΔU 为定压过程中系统的热力学能变,一般不等于定压热 Q_v ,所以上式不可简单理解为 Q_p 和 Q_v 的关系式。详见后。

2. 热化学

(1) 化学反应热 不作非体积功的化学反应系统,当反应物温度等于产物温度时,化学反应过程所热称为化学反应热吸收或放出的。

化学反应热与反应进度有关,因此热化学中用摩尔热力学能变、摩尔焓变分别表示化学反应的定容热和定压热:

$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta U}{\Delta \xi}$$

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta H}{\Delta \xi}$$

式中, $\Delta \xi$ 为反应进度,单位为 mol。 $\Delta_r U_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 的常用单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。反应进度与反应式的写法有关,所以必须用热化学方程式表示化学反应定容热或定压热。如:



表示在 298.15 K、标准状态下, $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 反应进度 $\Delta \xi = 1 \text{ mol}$ 时,即 1 mol 氮气与 3 mol 氢气完全反应,生成 2 mol 氨气时,反应的定压热等于 $-92.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,即系统放热 92.38 kJ。 $\Delta_r H_m^\ominus$ 称为标准摩尔焓变。

一定温度下,化学反应定压热与定容热的关系,可推导如下:

一化学反应,在等温、定容、不作非体积功条件下进行,或在等温、定压、不作非体积功条件下进行,除非可同时满足定压、定容两个条件,它们是两个不同的过程,故二终态并不相同;虽然系统的组成和温度是一样的,但压力、体积不同,如图 2-1 所示。

图中,(1)和(2)分别表示等温、定容且不作非体积功条件下和等温、定压且不作非体积功条件下一化学反应发生时的两个不同的过程,(3)表示生成物的等温变化。

对于过程(2),忽略压力对固体、液体体积变化的影响,且视气体为理想气体,则:

$$\Delta H_2 = \Delta U_2 + \Delta nRT$$

又:因热力学能为系统的状态函数,所以: