

[法] 勒耐·蒂蒂埃 著 陈学让 译

普通化学题解

人民教育出版社



Collection De Sciences Physiques

EXERCICES DE CHIMIE GÉNÉRALE

Mathématiques Supérieures, toutes Mathématiques
Spéciales et Premier Cycle de l'Enseignement
Supérieur

Par

René DIDIER

ÉDITIONS J.-B. BAILLIÈRE, Paris, 1977

普通化学题解

【法】勒耐·蒂蒂埃 著

陈学让 译

*

人民教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 9 8/16 字数 228,000

1980年8月第1版 1981年3月第1次印刷

印数 00,001—30,000

书号 13012·0495 定价 0.84 元

译 者 的 话

本书是法国流行的拉伐伊 (Ravaille) 与蒂蒂埃 (Didier) 普通化学习题题解。著者蒂蒂埃是法国马赛专科学校 (Lycée) 的化学教师。法国马赛专科学校是法国中等教育中最好的学校之一, 现在基本上改为学院。本书是为大学第一循环的补充教材。法国大学分第一循环, 第二循环, 与第三循环。第一循环相当于一、二年级, 第二循环相当于三、四年级, 第三循环是研究生。第一循环把一般大学的最简单的教材深入浅出地介绍一下, 因此这本普通化学题解就包括三部分, 普通化学, 分析化学与物理化学。习题注重概念, 有一定的理论水平。

为了使读者更好的了解一些法国的科技书籍的特点, 译者保留了一些法文词汇与符号, 并加了中文注解或说明, 例如周期系元素采用法文与中文对照。此外, 象 Log , log , Δ , E. I. , E. F. , R. P. , D. P. , O. A. , O. M. 等 (即 $\ln$, $\lg$, ∇^2 , 始态, 终态, 反应本身, 支配区, 原子轨道, 分子轨道), 则保持原符号不变。至于数值的位数, 则采用通用的标准制, 即小数用“.”, 千位用“,”。

对出题的各校与单位, 采用下列译名。

书中原文	全 名	译 名
Véto	Ecole Vétérinaire	兽医专科学校
Ulm	Artet Métier de Rue Ulm, Paris	巴黎 Ulm 街工艺 学院
D. I. St Cloud	Ecole Normale Supérieure de St Cloud	St Cloud 区高等师 范学院

X	Ecole Polytechnique	综合工业学院
ENSET	Ecole Normale Supérieure d' Enseignement Technique	技术教育高等师范 学院

Agrégation 学衔考试

Chimie sud 南方大学考试

本书适合我国大专学校化学专业，特别是物理化学与分析化学专业师生作为参考书，也可作为普通化学进展的概况介绍。

陈 学 让

卷 头 语

勒耐·蒂蒂埃先生(M. René Didier)出版的普通化学题解, 补充了理工学院补习班与大学第一循环学生用的物理学科丛书, 这本新的著作也是 1975 年毛里斯·拉伐伊与勒耐·蒂蒂埃(MM. Maurice Ravaille et René Didier)普通化学教科书的补充。

读者将在本书找到与教科书章节分布成同样次序的题目与所有习题的题解。然而由于教科书某些章节没有习题, 本书与教科书中 A, B, C, D 四大部分的章节号数可能有所不同。例如教科书 A-1 章没有习题, 它的 A-2 章在这里成为 A-1 章, 但是在两本书中, 化学位的习题却是一样的。

著者又写了二个补充章节 E-1 与 E-2, 它对读者是很有用的, 它是为方程图解与实验数据线性化而写的。最后的 F 章重新把普通化学中不同的数据与表汇集在一起。

值得提起的是, 读者只有对问题深思熟虑后再读题解方才是有用的。极快的浏览这本书将是无用的, 甚至是有害的, 因为它给出实际上不存在的一种错觉, 即认为习题是容易的; 或者实际上得到一种随学随忘的理解。

理想地是, 学生只把这本书用来作出答案的准确性以及答案数值的验证。为了这个目的, 必须注意到习题只有当数值计算完毕后才算是完整。显然, 这也是处理实际问题和在笔试测验中必须具备的条件。

这本书内容丰富, 有 230 多个习题, 分配在教科书的整体。它提出的题目水平比较高, 这可促使学生用来验证和加深他们的概

念。我们预祝它将带给学生很大的帮助，这也是著者承担组织这
本习题集繁重工作的目的。

毛里斯·拉伐伊
大区教育视察员
总视察团负责人

前 言

本书包括《普通化学》一书二百二十三道习题解答；《普通化学》是由拉伐伊和蒂蒂埃先生合著，与本书编在同一丛书中。

原书结构包括四部分：A——化学热力学，B——水溶液，C——化学动力学，D——原子与原子构造。此外我们增加了两部分，E——图解法与 F——数据。

习题的解答是相当简明扼要的。我们希望学生自己能由此作出完整的推导并进行计算。如遇到困难，书中某些基本计算结果可对学生提供有益的思维途径。若推导遇到困难要点时，则应把推导部分更详细地导出。

E 部分指出如何借助某些例子解答一些问题，特别是如何利用实验数据来解答问题。

F 部分列出了各种数值，它们适用于处理本书和其它书籍的习题。

所有这些答案贯穿着《普通化学》教科书的思想，它的思想简明、精辟和能直接研究化学现象。

至于结果运算与符号，学生查阅《普通化学》是有好处的。

我们期待学生能利用本书来检验他们的知识。

勒耐·蒂蒂埃

目 录

A 部分: 化学热力学

第 A-1 章	化学位	1
第 A-2 章	化学平衡	9
第 A-3 章	化学平衡转移定律	44
第 A-4 章	二元系统讨论	54

B 部分: 水 溶 液

第 B-1 章	水溶液的 pH	58
第 B-2 章	酸碱滴定曲线	68
第 B-3 章	络合物	82
第 B-4 章	溶度积	87
第 B-5 章	氧化-还原反应	107

C 部分: 化学动力学

第 C-1 章	动力学公式	134
第 C-2 章	化学动力学实验讨论	137
第 C-3 章	反应机理	179
第 C-4 章	均相催化	190
第 C-5 章	多相动力学	204

D 部分: 原子与原子构造

第 D-1 章	原子结构	208
---------	------------	-----

第 D-2 章	原子能量的量子化	211
第 D-3 章	单电子原子	215
第 D-4 章	多电子原子	226
第 D-5 章	双原子分子	230
第 D-6 章	多原子分子	240
第 D-7 章	分子的实验讨论	251
第 D-8 章	晶态	258,

E 部分: 图 解 法

第 E-1 章	方程的图解	267
第 E-2 章	实验数据的线性化	270

F 部分: 数 据

第 A-1 章 化 学 位

在不同的单位制中, 理想气体常数的数值为:

$$R = 8.314 \text{ 焦耳} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

$$R = \frac{8.314}{4.186} = 1.99 \text{ 卡} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

$$R = \frac{1 \times 22.4}{273} = 0.0821 \text{ 升} \cdot \text{大气压} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

$$R = \frac{760 \times 22.4}{273} = 62.4 \text{ 毫米汞柱} \cdot \text{升} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

1. 水蒸气蒸馏: 水与溴苯是不相溶的。水与溴苯的饱和蒸气压与温度 t 的关系如下:

$t^{\circ}\text{C}$	30	40	50	60	70	80	90	100
$P_{\text{水}}^{\circ}$ (毫米汞柱)	32	55	92	149	233	355	525	760
$P_{\text{溴苯}}^{\circ}$ (毫米汞柱)	6	10	17	28	44	66	98	141

(1) 求在 1 大气压下水与溴苯混合物的沸点。

(2) 若将这个蒸气冷凝, 求馏出液中溴苯的百分比。

* * *

以符号 E 表示水, B 表示溴苯。

(1) 混合物的沸点将是 $P = P_E + P_B = 1$ 大气压时的温度。根据题中的数据, 在同一图中作出二个分压 P_E , P_B 与总压 P 。由此读出:

$$t = 95.5^{\circ}\text{C} \quad \text{当} \quad P = 760 \text{ mmHg}$$

在这个温度 t 下, 还可读出:

$$P_E = 640 \text{ mmHg} \quad P_B = 120 \text{ mmHg}$$

(2) 在气相中, 可写出 $\frac{P_E}{P_B} = \frac{n_E}{n_B} = \frac{640}{120}$, n_E 与 n_B 为 E 与 B 的摩尔数, 它们的分子量为:

$$M_E = 18 \quad M_B = 157$$

假定讨论的是 100 克馏出液, 则可写出: $100 = 18n_E + 157n_B$ 。
由此算出馏出液中的 B 为 62%。

2. 在乙醚 E 中, 溶解一分子式为 $(C_{11}H_{18}O)_n$ 有机化合物 A, n 为一整数。所得的溶液可认为是一个理想溶液。

(1) 试用 A 与 E 的饱和蒸气压 P_A° , P_E° 以及在液相中 A 的摩尔分数 x_A 表示气液平衡时气相的总压 P 。

(2) 在实验的温度条件下, 对于 P_E° 来说可把 P_A° 忽略掉; 若少量 A 溶解在乙醚中, 求用 x_A 表示在乙醚上蒸气压的相对变化。

(3) 在 20°C , 100 克乙醚中溶解 10 克 A, 已知在 20°C , $P_E^\circ = 440 \text{ mmHg}$, 测出的溶液蒸气压为 $P = 420 \text{ mmHg}$ 。

根据这个测定, 导出有机化合物 A 的分子量及整数 n 。

兽医专科学校 71 年考题

* * *

(1) 溶液为理想溶液, 对乙醚 E 与有机化合物 A 应用拉乌尔 (Raoult) 定理:

$$P = P_E + P_A = P_E^\circ x_E + P_A^\circ x_A = P_E^\circ + (P_A^\circ - P_E^\circ) x_A$$

(2) 若 $P_A^\circ \ll P_E^\circ$, 则有 $P = P_E^\circ (1 - x_A)$ 与 $\boxed{\frac{\Delta P}{P_E^\circ} = x_A}$

$$(3) \frac{\Delta P}{P_E^\circ} = x_A = 0.0455$$

以 n_A 与 n_E 为溶液中 A 与 E 的摩尔数。

$$n_A = x_A(n_A + n_E) \simeq n_E x_A \quad n_E = \frac{100}{74} = 1.35$$

由于 $n_E \gg n_A$ 则

$$n_A = 1.35 \times 0.0455 = 0.061$$

A 的分子量为:

$$M_A = 166n \quad \text{即} \quad \underline{n=1}$$

3. 设有一个溶质 B 溶于溶剂 A 的稀溶液。对溶剂 A 以 T_A 表示它的正常沸点, L_A 为在沸点时的摩尔潜热。

(1) 在二相(气相与液相)平衡时以及溶液是稀溶液时($x_B \ll 1$), 用写出在二相相同 A 的化学位来建立下列关系:

$$x_B = \frac{L_A}{RT_A^2}(T - T_A) \quad (\text{沸点升高定律})$$

T 为在一个大气压下气液平衡温度。

(2) 在 100 克 CS_2 中, 溶解 3.80 克硫。二硫化碳的 $T_A = 46.3^\circ\text{C}$, 它的 $L_A = 6000$ 卡·摩尔 $^{-1}$ 。

这个溶液在一个大气压下的沸点为 46.66°C

求在溶液中硫的分子式。

* * *

(1) 设 μ_{A_l} 与 μ_{A_v} 为 A 在液相与气相的化学位,

$$\mu_{A_l} = \mu_{A_l}^\circ + RT \log x_A \quad \text{①} \quad \text{及} \quad \mu_{A_v} = \mu_{A_v}^\circ + RT \log P_A$$

在平衡压力为一个大气压时, $\mu_{A_v} = \mu_{A_v}^\circ (P_B \ll P_A)$ 。平衡条件就可写成:

$$\frac{\mu_{A_l}^\circ}{T} + R \log x_A = \frac{\mu_{A_v}^\circ}{T}$$

利用 $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu^\circ}{T} \right) = -\frac{H^\circ}{T^2}$ 关系, 就可导出:

① $\log$ 系法国采用的对数符号, 一般通用的符号为 $\ln$, 即 $\log = \ln$ 。——译者注

$$-\frac{H_{A1}^{\circ}}{T^2} + R \frac{\partial}{\partial T} (\text{Log } x_A) = -\frac{H_{Av}^{\circ}}{T^2}$$

根据定义, 相变时潜热 L_A 值为:

$$L_A = H_{Av}^{\circ} - H_{A1}^{\circ} \quad \text{即} \quad \frac{L_A}{T^2} + R \frac{\partial}{\partial T} (\text{Log } x_A) = 0$$

在 $T = T_A$ ($x_A = 1$) 与 T 间积分这个关系式, 则得:

$$\frac{L_A}{T_A} - \frac{L_A}{T} + R \text{Log } x_A = 0 \quad x_A = 1 - x_B$$

因为溶液是 B 的稀溶液:

$$\text{Log } x_A = \text{Log}(1 - x_B) \simeq -x_B$$

并且稀溶液的 T 与 T_A 相差不大, 由此:

$$x_B = \frac{L_A}{RT_A^2} (T - T_A)$$

$$(2) \quad \frac{L_A}{RT_A^2} = 2.95 \cdot 10^{-2} \text{ 度}^{-1} \quad x_B = 1.06 \cdot 10^{-2}$$

$$n_A = \frac{100}{76} = 1.316 \quad n_B = 1.39 \cdot 10^{-2} \text{ 摩尔 及 } \underline{n=8}$$

4. 设一个溶质 B 在溶剂 A 的稀溶液与固相 A 呈平衡。

溶剂 A 的正常熔点为 T_A , 熔化时的摩尔潜热为 L_A 。

(1) 在二相 (固相与液相) 平衡时, 写出 A 的化学位是相同的, 并在溶液是稀溶液时 ($x_B \ll 1$), 建立下列关系式:

$$x_B = \frac{L_A}{RT_A^2} (T_A - T) \quad (\text{冰点下降定律})$$

(2) 设 $K_A = \frac{RT_A^2}{L_A}$, K_A 为溶剂 A 的冰点常数; $T_* = 273 \text{ K}$, $L_* = 80 \text{ 卡} \cdot \text{克}^{-1}$, 求常数 K_A 值; 注意采用的单位。

(3) 将尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 3 克溶于 1 千克水中, 求水的冰点下降度数。

(1) 设 μ_{As} 与 μ_{Al} 是在固相 s 与液相 l 的 A 的化学位。

$$\mu_{As} = \mu_{As}^{\circ} (\text{因为 } x_A = 1) \quad \text{与} \quad \mu_{Al} = \mu_{Al}^{\circ} + RT \log x_A$$

平衡条件可写成 $\mu_{As}^{\circ} = \mu_{Al}^{\circ} + RT' \log x_A$, 用与前节习题相同的计算可以导出:

$$x_B = \frac{L_A}{RT_A^2} (T_A - T') \quad \text{其中} \quad L_A = H_{Al}^{\circ} - H_{As}^{\circ}$$

$$(2) L_E = 80.18 = 1440 \text{ 卡} \cdot \text{摩尔}^{-1} \quad K_E = 0.00971 \text{ K}^{-1}$$

$$(3) n_E = \frac{1090}{18} = 55.6 \quad n_B = \frac{3}{60} = 0.05 \quad B \text{ 为尿素, 由此求}$$

得:

$$x_B = \frac{n_B}{n_E + n_B} \simeq \frac{n_B}{n_E} = 0.90 \cdot 10^{-3} \quad \Delta T = T_A - T = 0.09 \text{ K}$$

5. 在 25°C 时, 二硫化碳在丙酮中的溶液数据为:

x (以 CS_2 表示)	0.005	0.01	0.015	0.18	0.5	1
CS_2 的 P (毫米汞柱)	10	19.8	29.2	258	404	512

(1) 画出 P_{CS_2} 对 x_{CS_2} 的曲线, 说明溶液是否理想溶液?

(2) 求 CS_2 在丙酮稀溶液中的亨利定律表示式。

(3) 求 $x_{\text{CS}_2} = 0.4$ 时 CS_2 的活度系数 (用二个参比态来计算)。

(1) 以脚注 2 表示二硫化碳 CS_2 。 P_2 对 x_2 的关系可顺利地画出, 如图 A.1.1.1。

曲线指出 P_2 不与 x_2 成比例, 所以溶液不是理想溶液。

(2) 可以看到, 当 x_2 值较小时, P_2 与 x_2 成正比。稀溶液就满足亨利定律。

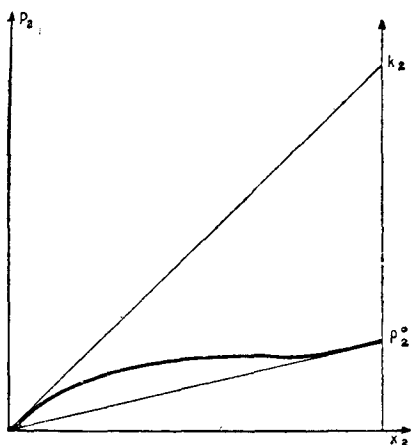


图 A.1.1 CS₂ 在丙酮溶液的讨论图

$$P_2 = k_2 x_2 \quad \text{其中} \quad k_2 = 2000 \text{ mmHg}$$

(3) 当 $x_2 = 0.40$, 由曲线读出 $P_2 = 375 \text{ mmHg}$ 。以纯 CS₂ 为参比态, 写出气液两相 CS₂ 化学位的等式:

$$\mu_{2l}^{\circ} + RT \log \gamma_2 x_2 = \mu_{2v}^{\circ} + RT \log P_2$$

根据参比态的选择, 当 $x_2 \rightarrow 1$ 时, $\gamma_2 \rightarrow 1$, 与 $\mu_{2l}^{\circ} = \mu_{2v}^{\circ} + RT \log P_2^{\circ}$ 。

由此就可方便地导出:

$$\gamma_2 x_2 = \frac{P_2}{P_2^{\circ}} \quad \text{或} \quad \gamma_2 = \frac{P_2}{x_2 P_2^{\circ}} = 1.83 \quad \underline{\gamma_2 = 1.83}$$

以 CS₂ 无限稀释为参比态, 即 $x_2 \rightarrow 0$, $\gamma_2 \rightarrow 1$; 若 x_2 值较小, 则可写成:

$$\mu_{2l}^{\circ} + RT \log x_2 = \mu_{2v}^{\circ} + RT \log k_2 x_2$$

此外: $\mu_{2l}^{\circ} + RT \log \gamma'_2 x_2 = \mu_{2v}^{\circ} + RT \log P_2$

由此算出: $\gamma'_2 = \frac{P_2}{x_2 k_2} = 0.47 \quad \underline{\gamma'_2 = 0.47}$

6. 气体状态方程式可写成 $P(V-b) = RT$, b 为一常数。

(1) 建立这样气体模式的化学位 μ 的表示式。

(2) 求出这个气体活度系数 γ ，并指出：

$$\text{Log } \gamma = \frac{b}{RT} (P-1)$$

(在 $P=1$ 大气压时，气体可作为理想气体)

A. N. ① $b=39$ 厘米³·摩尔⁻¹， $P=1000$ 大气压及 $T=1000$ K

* * *

(1) 气体的摩尔体积 V 等于： $V = \frac{RT}{P} + b$ 。当温度固定时，可写成 $d\mu = VdP = \frac{RT}{P} dP + b dP$ ，在 T 不变时，积分可得：

$$\mu = \mu^\circ + RT \text{Log } \frac{P}{P_0} + b(P - P_0)$$

μ° 为参比化学位 (即 $P = P_0 = 1$ 大气压时的 μ 值)。

若 P 用大气压表示，则 $\mu = \mu^\circ + RT \text{Log } P + b(P-1)$

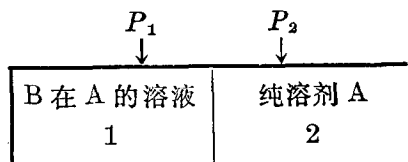
(2) 对实际气体，化学位可写成 $\mu = \mu^\circ + RT \text{Log } \gamma P$ ， γ 为活度系数

把二个 μ 的表示式相等，则得：

$$\text{Log } \gamma = \frac{b}{RT} (P-1)$$

$$\text{A.N.: } \gamma = 1.61$$

7. 纯溶剂 A 与 B 溶于 A 的稀溶液为一层薄膜所分开，薄膜对 A 是可透过的，对 B 是不能透过的。



① A. N. (Application Numérique) 意为数值计算。——译者注

(1) 用压力 P 计算化学位 A 的表示式。对于这一计算, 可以认为溶剂的摩尔体积不随压力而改变。

(2) 指出溶剂的平衡条件必须在膜的两旁建立不相等的压力 P_1 与 P_2 , 并且 $P_1 > P_2$ 。

计算渗透压 $\pi = P_1 - P_2$ 。指出对于一个 B 在 A 的稀溶液中, 渗透压表示式为:

$$\pi = RTc$$

c 为 B 在溶剂 A 中的摩尔数。

(注意到本式与理想气体方程式相似。)

* * *

(1) 对溶剂 A 可写出: $\frac{\partial \mu_A^\circ}{\partial P} = \bar{V}_A$, $\bar{V}_A$ 为溶剂的摩尔体积, μ_A° 为 A 的参比化学位。

积分后可得: $\mu_A^\circ(T, P) = \mu_A^\circ(T, P_0) + \bar{V}_A(P - P_0)$

另一方面, $\mu_A = \mu_A^\circ(T, P) + RT \text{Log } x_A$

(2) 写出溶剂 A 在膜的二边呈平衡的化学位:

$$\begin{aligned} \mu_A(1) &= \mu_A(2) = \mu_A^\circ(2) \\ \mu_A^\circ(T, P_0) + \bar{V}_A(P_1 - P_0) + RT \text{Log } x_A \\ &= \mu_A^\circ(T, P_0) + \bar{V}_A(P_2 - P_0) \\ &\quad \underline{\bar{V}_A(P_1 - P_2) + RT \text{Log } x_A = 0} \end{aligned}$$

由于 $\text{Log } x_A < 0$, 所以 $P_1 > P_2$ 。

(3) 溶液(1)对 B 来说是稀释的: $\text{Log } x_A = \text{Log}(1 - x_B) \simeq -x_B$ 。
平衡条件就变为: $\bar{V}_A \pi = RT x_B$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \simeq \frac{n_B}{n_A} \quad \text{或} \quad \pi = \frac{RT n_B}{V_A n_A}$$

$V = \bar{V}_A n_A$ 大致是溶液(1)的体积, 而 $\frac{n_B}{V}$ 为这个溶液中的 B 的浓度; 由此最后得到: $\pi = RTc$