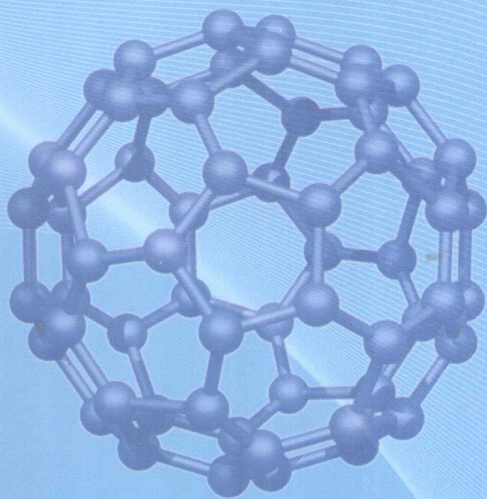


化学核心教程立体化教材系列

# 无机化学核心教程 学习指导

张丽荣 于杰辉 王莉 徐家宁 编  
吉林大学化学学院



科学出版社

## 内 容 简 介

本书为《无机化学核心教程》(科学出版社,2011年)的配套学习指导书,各章顺序与主教材完全相同。

本书共16章,第1~9章为化学基本原理,第10~16章为无机元素化学。每章都包括两部分内容:第一部分为内容提要,对本章的重点和难点内容进行总结和归纳;第二部分为习题解答,对主教材中的全部习题进行详细解答。

本书与《无机化学核心教程》配合使用,既可作为综合性大学、师范院校及其他理工类院校无机化学课程学习的参考书,也可作为无机化学、普通化学等课程考研复习的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机化学核心教程学习指导 / 张丽荣等编. —北京:科学出版社,2012  
化学核心教程立体化教材系列

ISBN 978-7-03-035349-8

I. ①无… II. ①张… III. ①无机化学-高等学校-教学参考资料  
IV. ①O61

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第190078号

责任编辑:赵晓霞 丁 里 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:闫 磊 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铁成印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2012年6月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012年6月第一次印刷 印张:14 3/4

字数:370 000

定价:33.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 前 言

做习题是课程学习的必要环节,通过做习题的过程检验课程学习的效果,从而加深对无机化学基本内容的深入理解,提高学生分析问题和解决问题的能力。

本书是为配合《无机化学核心教程》(科学出版社,2011年)学习编写的配套学习指导书,既可作为综合性大学、师范院校及其他理工类院校无机化学、普通化学等课程学习的参考书,也可作为无机化学、普通化学等课程考研复习的参考书。

本书共16章,各章顺序与《无机化学核心教程》完全相同。每章都包括两部分内容:第一部分为内容提要,对本章的重点和难点内容进行总结和归纳;第二部分为习题解答,对主教材中的全部习题进行详细解答。

参加本书编写的几位编者都是无机化学教学第一线的教师,都承担过无机化学、无机及分析化学、普通化学、无机化学实验等课程的教学,有丰富的教学经验,对无机化学教学内容有较为深刻的理解。

本书由张丽荣主编。参加编写的人员有:王莉(第1、9、15、16章的习题解答),于杰辉(第2、3、4、12、13、14章的习题解答),张丽荣(第5、6、7、8、10、11章的习题解答),徐家宁(各章的内容提要),最后由张丽荣统一修改、补充、定稿。

由于编者水平所限,疏漏和不妥之处在所难免,诚请广大读者批评指正,使本书在重印时进一步完善。

编 者

2012年4月于吉林大学化学学院

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 化学基础知识</b> .....	1
一、内容提要 .....	1
1.1 气体 .....	1
1.2 液体 .....	2
二、习题解答 .....	3
<b>第 2 章 化学热力学基础</b> .....	10
一、内容提要 .....	10
2.1 热力学第一定律 .....	10
2.2 热化学 .....	11
2.3 状态函数 熵 .....	13
2.4 吉布斯自由能 .....	13
二、习题解答 .....	14
<b>第 3 章 化学反应速率</b> .....	21
一、内容提要 .....	21
3.1 反应速率的概念 .....	21
3.2 反应物浓度对反应的影响 .....	22
3.3 反应机理的探讨 .....	23
3.4 反应速率理论简介 .....	23
3.5 温度和催化剂对化学反应速率的影响 .....	24
二、习题解答 .....	25
<b>第 4 章 化学平衡</b> .....	33
一、内容提要 .....	33
4.1 化学平衡与平衡常数 .....	33
4.2 $K^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系 .....	35
4.3 化学平衡的移动 .....	35
二、习题解答 .....	36
<b>第 5 章 原子结构与元素周期律</b> .....	50
一、内容提要 .....	50
5.1 微观粒子运动的特点 .....	50
5.2 核外电子运动状态的描述 .....	50
5.3 核外电子排布和元素周期律 .....	53
5.4 元素基本性质 .....	54
二、习题解答 .....	55
<b>第 6 章 分子结构与化学键理论</b> .....	63
一、内容提要 .....	63

6.1 离子键与离子晶体 .....	63
6.2 共价键理论 .....	65
6.3 分子间作用力和氢键 .....	68
6.4 离子极化作用 .....	69
6.5 金属键与金属晶体 .....	70
二、习题解答 .....	71
<b>第7章 解离平衡和沉淀溶解平衡</b> .....	87
一、内容提要 .....	87
7.1 强电解质的解离 .....	87
7.2 弱电解质的解离平衡 .....	87
7.3 盐的水解 .....	89
7.4 酸碱理论简介 .....	91
7.5 沉淀溶解平衡 .....	92
二、习题解答 .....	93
<b>第8章 氧化还原反应</b> .....	101
一、内容提要 .....	101
8.1 基本概念 .....	101
8.2 氧化还原反应方程式的配平 .....	103
8.3 电池反应热力学 .....	104
8.4 化学电源与电解 .....	105
8.5 图解法讨论电极电势 .....	106
二、习题解答 .....	108
<b>第9章 配位化合物</b> .....	121
一、内容提要 .....	121
9.1 配合物的基本概念 .....	121
9.2 配位化合物的价键理论 .....	122
9.3 配位化合物的晶体场理论 .....	123
9.4 配位化合物的稳定性 .....	125
二、习题解答 .....	127
<b>第10章 卤素</b> .....	137
一、内容提要 .....	137
10.1 卤素单质 .....	137
10.2 氢化物 .....	138
10.3 卤化物、卤素互化物和拟卤素 .....	138
10.4 卤素的含氧化合物 .....	140
二、习题解答 .....	141
<b>第11章 氧族元素</b> .....	147
一、内容提要 .....	147
11.1 氧及其化合物 .....	147
11.2 硫及硫化物 .....	149
11.3 硫的含氧化合物 .....	149

11.4 硒、碲及其化合物 .....	151
二、习题解答 .....	152
<b>第 12 章 氮族元素</b> .....	160
一、内容提要 .....	160
12.1 氮的单质和氢化物 .....	160
12.2 氮的含氧化合物 .....	162
12.3 磷及其化合物 .....	164
12.4 砷、锑、铋 .....	166
二、习题解答 .....	167
<b>第 13 章 碳族元素和硼族元素</b> .....	173
一、内容提要 .....	173
13.1 碳及其化合物 .....	173
13.2 硅及其化合物 .....	174
13.3 锗、锡、铅 .....	176
13.4 硼及其化合物 .....	177
13.5 铝、镓、铟、铊 .....	178
二、习题解答 .....	179
<b>第 14 章 s 区元素和稀有气体</b> .....	186
一、内容提要 .....	186
14.1 碱金属 .....	186
14.2 碱土金属 .....	188
14.3 氢 .....	189
14.4 稀有气体 .....	189
二、习题解答 .....	190
<b>第 15 章 铜副族和锌副族</b> .....	195
一、内容提要 .....	195
15.1 铜副族元素 .....	195
15.2 锌副族元素 .....	198
二、习题解答 .....	200
<b>第 16 章 过渡元素</b> .....	207
一、内容提要 .....	207
16.1 过渡元素通性 .....	207
16.2 钛副族元素 .....	207
16.3 钒副族元素 .....	208
16.4 铬副族元素 .....	209
16.5 锰副族元素 .....	211
16.6 铁系和铂系元素 .....	212
16.7 内过渡元素 .....	215
二、习题解答 .....	216

# 第1章 化学基础知识

## 一、内容提要

### 1.1 气体

#### 1.1.1 理想气体

理想气体是在实际气体的基础上抽象出的理想化模型,是忽略了气体分子之间的引力和气态分子所占体积的气体。也就是说,理想气体分子之间、分子与器壁之间所发生的碰撞没有能量损失,气体体积可无限压缩。在高温、低压条件下实际气体可近似看作理想气体。

理想气体状态方程为

$$pV=nRT$$

在不同条件下,理想气体状态方程有不同的表达形式。

当  $n$  一定时,符合关系式

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$$

当  $n$ 、 $T$  一定时,符合波义耳定律

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

当  $n$ 、 $p$  一定时,符合盖·吕萨克定律

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

当  $T$ 、 $p$  一定时,符合阿伏伽德罗定律

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

将  $n = \frac{m}{M}$ ,  $\rho = \frac{m}{V}$  代入理想气体状态方程,可求气体的摩尔质量

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{\rho RT}{p}$$

#### 1.1.2 实际气体

当理想气体分子之间的相互引力不可忽略时,实际气体分子与器壁碰撞所产生的压力要比相同物质的量的理想气体的压力小;而当实际气体分子自身的体积不可忽略时,只有从实际气体的体积  $V_{\text{实}}$  减去其分子自身的体积,才能得到相当于理想气体的自由空间(气体分子可以自由运动且体积可以无限压缩)。实际气体的状态方程为

$$\left[ p_{\text{实}} + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] (V_{\text{实}} - nb) = nRT$$

式中,  $a$  和  $b$  为气体的范德华常量。

### 1.1.3 气体分压定律

当某组分气体单独存在并占有总体积时所具有的压力,称为该组分气体的分压,用  $p_i$  表示,则

$$p_i V_{\text{总}} = n_i RT$$

当某组分气体单独存在且具有总压时所占有的体积,称为该组分气体的分体积,用  $V_i$  表示,则

$$p_{\text{总}} V_i = n_i RT$$

某组分气体的物质的量占混合气体物质的量的分数称为摩尔分数,用  $x_i$  表示。

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{或} \quad x_i = \frac{V_i}{V_{\text{总}}}$$

当  $p$ 、 $T$  一定时,混合气体中某组分气体的摩尔分数等于体积分数(某组分气体的分体积占混合气体总体积的分数)。

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{V_i}{\sum V_i}$$

混合气体的总压等于各组分气体的分压之和,这就是气体分压定律,也称道尔顿分压定律。

$$p_{\text{总}} = \sum p_i$$

由气体分压的概念,得

$$p_i = p_{\text{总}} x_i$$

### 1.1.4 气体扩散定律

同温同压下,气体的扩散速率  $u$  与其密度  $\rho$  的平方根成反比。

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

气体的扩散速率也与摩尔质量的平方根成反比。

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

## 1.2 液 体

### 1.2.1 溶液的浓度

**物质的量浓度:**在  $1 \text{ dm}^3$  溶液中含有溶质的物质的量,称为该溶质的物质的量浓度,也称为体积摩尔浓度。

**质量摩尔浓度:**在  $1000 \text{ g}$  溶剂中含有溶质的物质的量,称为该溶质的质量摩尔浓度,用符号  $b$  表示。

$$b_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{m_{\text{剂}}/1000}$$

**质量分数:**溶质的质量  $m_{\text{质}}$  与溶液的质量  $m$  之比称为溶质的质量分数,用符号  $w$  表示。



$$\omega_{\text{质}} = \frac{m_{\text{质}}}{m}$$

摩尔分数:溶液中溶质的物质的量  $n_{\text{质}}$  与溶液的总物质的量  $n$  之比,称为溶质的摩尔分数,用符号  $x_{\text{质}}$  表示。

$$x_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}}$$

对于稀的水溶液,其质量摩尔浓度与摩尔分数之间的关系近似为

$$x_{\text{质}} = \frac{b}{55.56}$$

### 1.2.2 液体的气化与凝固

液体的气化只在液体的表面进行,称为蒸发;液体的气化在液体的表面和内部同时进行,称为沸腾。

纯溶剂的饱和蒸气压:在密闭容器中,纯溶剂分子的凝聚速度和蒸发速度相等时,体系达到动态平衡,蒸气的压力不再改变,所产生的压力称为该温度下纯溶剂的饱和蒸气压。

溶液的饱和蒸气压:单位时间内在溶液表面凝聚的分子数目与蒸发的分子数目相等时的蒸气压,称为溶液的饱和蒸气压。

拉乌尔定律:在一定温度下,稀溶液的饱和蒸气压  $p$  等于纯溶剂的饱和蒸气压  $p^*$  与溶剂在溶液中所占的摩尔分数  $x_{\text{剂}}$  的乘积。

$$p = p^* x_{\text{剂}}$$

### 1.2.3 稀溶液的依数性

难挥发的非电解质稀溶液的某些性质只和溶液的浓度有关,称为稀溶液的依数性,包括蒸气压降低、凝固点(冰点)降低、沸点升高和渗透压。

蒸气压降低:稀溶液饱和蒸气压的降低值  $\Delta p$  与溶液的质量摩尔浓度成正比。

$$\Delta p = kb$$

沸点升高:难挥发的非电解质稀溶液的沸点升高数值  $\Delta T_b$  与其质量摩尔浓度成正比。

$$\Delta T_b = k_b b$$

凝固点降低:难挥发的非电解质稀溶液的凝固点降低的数值  $\Delta T_f$  与其质量摩尔浓度成正比。

$$\Delta T_f = k_f b$$

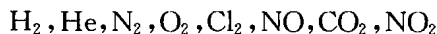
式中,  $k_b$ 、 $k_f$  分别为沸点升高常数、凝固点降低常数,单位  $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

渗透压:稀溶液的渗透压与溶液的物质的量浓度、温度的关系和理想气体状态方程相似。

$$\Pi V = nRT$$

## 二、习题解答

1. 下列实际气体中,哪种气体的性质最接近理想气体?为什么?



**解** 理想气体是指分子本身不占有体积,分子间没有作用力。在本题所给出的实际气体中,单原子分子 He 的体积和分子间作用力均最小,其性质最接近理想气体。

2. 在 273 K 时,将相同压力的 4.00 dm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> 和 1.00 dm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> 压入体积为 2.00 dm<sup>3</sup> 的真空容器中,混合气体的总压为 345.2 kPa。求:

- (1) 混合气体中 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 的分压;
- (2) 各组分气体在混合气体中的物质的量。

**解** N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 混合前后物质的量不变。

(1) 混合前 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 压力相同,则混合前后二者的体积分数不变。

混合后 N<sub>2</sub> 的分压为

$$p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} p_{\text{总}} = \frac{V_{\text{N}_2}}{V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2}} p_{\text{总}} = \frac{4.00}{4.00 + 1.00} \times 345.2 \text{ kPa} = 276.16 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{O}_2} = 345.2 \text{ kPa} - 276.16 \text{ kPa} = 69.04 \text{ kPa}$$

(2) 由气体分压的公式  $p_i V_{\text{总}} = n_i RT$ , 可得

混合气体中 N<sub>2</sub> 的物质的量为

$$n_{\text{N}_2} = \frac{p_{\text{N}_2} V_{\text{总}}}{RT} = \frac{276.16 \times 10^3 \times 2.0}{8.314 \times 10^3 \times 273} = 0.243 \text{ (mol)}$$

混合气体中 O<sub>2</sub> 的物质的量为

$$n_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2} V_{\text{总}}}{RT} = \frac{69.04 \times 10^3 \times 2.0}{8.314 \times 10^3 \times 273} = 0.0608 \text{ (mol)}$$

3. 在 40 °C 时,使 10.0 g 氯仿(CHCl<sub>3</sub>)在真空容器中蒸发为气体,容器的体积应为多大? 相同温度下,将 101.3 kPa、3 dm<sup>3</sup> 空气缓慢通过足量的氯仿时,氯仿将失重多少? 已知液态氯仿在 40 °C 时的饱和蒸气压为 49.3 kPa。

**解** (1) 将  $n = \frac{m}{M}$  代入  $pV = nRT$ , 得

$$V = \frac{mRT}{pM}$$

真空容器的体积为

$$V = \frac{mRT}{pM} = \frac{10.0 \text{ g} \times 8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 40) \text{ K}}{49.3 \times 10^3 \text{ Pa} \times 119.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.42 \text{ dm}^3$$

(2) 空气通过氯仿后,温度和空气的物质的量不变,则空气与氯仿混合气体的体积为

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{101.3 \times 10^3 \text{ Pa} \times 3 \text{ dm}^3}{(101.3 - 49.3) \times 10^3 \text{ Pa}} = 5.84 \text{ dm}^3$$

空气通过氯仿时,带走氯仿的质量为

$$m = \frac{pV_2 M}{RT} = \frac{49.3 \times 10^3 \text{ Pa} \times 5.84 \text{ dm}^3 \times 119.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 40) \text{ K}} = 13.2 \text{ g}$$

4. 在 25 °C 和 100 kPa 时,于水面上方收集 10 dm<sup>3</sup> 空气,然后将其压缩到 200 kPa。已知 25 °C 时水的饱和蒸气压为 3167 Pa,求压缩后气体的质量和水蒸气的摩尔分数。

**解** (1) 气体压缩前空气的分压为

$$(100 \times 10^3 - 3167) \text{ Pa} = 96833 \text{ Pa}$$

将  $n = \frac{m}{M}$  代入混合气体的分压定律, 得空气的质量为

$$m_{\text{空}} = \frac{p_{\text{空}} V_{\text{总}} M}{RT} = \frac{96833 \text{ Pa} \times 10 \text{ dm}^3 \times 29.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 11.33 \text{ g}$$

气体压缩后空气的分压为

$$(200 \times 10^3 - 3167) \text{ Pa} = 196833 \text{ Pa}$$

气体压缩后的体积为

$$V = \frac{96833 \text{ Pa} \times 10 \text{ dm}^3}{196833 \text{ Pa}} = 4.92 \text{ dm}^3$$

气体压缩后水蒸气的质量为

$$m_{\text{水}} = \frac{p_{\text{水}} V_{\text{总}} M_{\text{水}}}{RT} = \frac{3167 \text{ Pa} \times 4.92 \text{ dm}^3 \times 18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0.11 \text{ g}$$

压缩后气体的质量为

$$m_{\text{气}} = m_{\text{空}} + m_{\text{水}} = 11.33 \text{ g} + 0.11 \text{ g} = 11.44 \text{ g}$$

(2) 压缩后水蒸气的物质的量为

$$n_{\text{水}} = \frac{p_{\text{水}} V_{\text{总}}}{RT} = \frac{3167 \text{ Pa} \times 4.92 \text{ dm}^3}{8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 6.29 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

压缩后气体总的物质的量为

$$n_{\text{总}} = \frac{p_{\text{总}} V_{\text{总}}}{RT} = \frac{200 \times 10^3 \text{ Pa} \times 4.92 \text{ dm}^3}{8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 3.97 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

压缩后水蒸气的摩尔分数为

$$x_{\text{水}} = \frac{n_{\text{水}}}{n_{\text{总}}} = \frac{6.29 \times 10^{-3} \text{ mol}}{3.97 \times 10^{-1} \text{ mol}} = 1.58 \times 10^{-2}$$

5. 在 100 °C 将 101.3 kPa 的水蒸气充满 10 dm<sup>3</sup> 恒容容器。求冷却至 85 °C (水的饱和蒸气压为 58 kPa) 时水蒸气的质量和容器内压力。

解 85 °C 时, 容器内的压力即为该温度下水的饱和蒸气压 58 kPa。

85 °C 时, 由理想气体状态方程得水蒸气的质量为

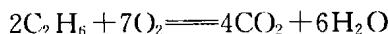
$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{58 \times 10^3 \text{ Pa} \times 10 \text{ dm}^3 \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 85) \text{ K}} = 3.51 \text{ g}$$

6. 在 25 °C 时, 将 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和过量 O<sub>2</sub> 充入 2.00 dm<sup>3</sup> 氧弹中, 压力为 200 kPa。点燃并完全燃烧后将气体通入过量的 Ca(OH)<sub>2</sub> 饱和溶液中, 过滤、洗涤、干燥, 得 4.00 g 沉淀。求原混合气体的组成 (CaCO<sub>3</sub> 的摩尔质量为 100 g · mol<sup>-1</sup>)。

解 生成 CO<sub>2</sub> 的物质的量为

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{4.00 \text{ g}}{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0400 \text{ mol}$$

生成 CO<sub>2</sub> 的反应为



则生成 CO<sub>2</sub> 所消耗的 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的物质的量为 0.0200 mol。

原混合气体的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{200 \times 10^3 \text{ Pa} \times 2.00 \text{ dm}^3}{8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0.161 \text{ mol}$$

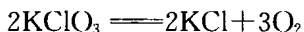
原混合气体中  $O_2$  的物质的量为

$$n_{O_2} = 0.161 \text{ mol} - 0.0200 \text{ mol} = 0.141 \text{ mol}$$

原混合气体的组成为:  $C_2H_6$  0.0200 mol,  $O_2$  0.141 mol。

7. 将一定量的  $KClO_3$  加热分解, 反应结束后固体质量减少 0.64 g, 生成的  $O_2$  用排水集气法收集。计算常温常压下所收集气体的体积(水的饱和蒸气压为 3.17 kPa)。

解 分解反应为



损失的质量全部生成  $O_2$ , 则生成  $O_2$  的物质的量为

$$n_{O_2} = \frac{0.64 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.020 \text{ mol}$$

气体中  $O_2$  的分压为

$$p_{O_2} = 101.3 \text{ kPa} - 3.17 \text{ kPa} = 98.13 \text{ kPa}$$

收集气体的体积为

$$V_{O_2} = \frac{0.020 \text{ mol} \times 8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{98.13 \times 10^3 \text{ Pa}} = 0.505 \text{ dm}^3$$

8. 将 0.50 mol 难挥发性非电解质溶于 4.5 mol 某溶剂中, 求所形成溶液的饱和蒸气压与纯溶剂的饱和蒸气压之比。

解 根据拉乌尔定律, 溶液的蒸气压为

$$p = p^* x_{\text{剂}} = p^* \times \frac{4.5 \text{ mol}}{4.5 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol}} = 0.9 p^*$$

即

$$p/p^* = 0.9 = 9/10$$

9. 将 0.100 dm<sup>3</sup>  $CuSO_4$  溶液蒸干后, 得 4.994 g 水合晶体, 再将其于 300 °C 加热脱水至恒量, 得 3.192 g 无水固体。已知  $CuSO_4$  的摩尔质量为 159.6 g · mol<sup>-1</sup>。试确定水合硫酸铜晶体的化学式、原  $CuSO_4$  溶液的物质的量浓度。

解 硫酸铜固体的物质的量为

$$n_{CuSO_4} = \frac{3.192 \text{ g}}{159.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.02 \text{ mol}$$

水合硫酸铜晶体的结晶水的物质的量为

$$n_{H_2O} = \frac{4.994 \text{ g} - 3.192 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1 \text{ mol}$$

水合硫酸铜晶体的结晶水的数目为

$$\frac{0.1 \text{ mol}}{0.02 \text{ mol}} = 5$$

所以, 水合硫酸铜晶体的化学式为  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 。

原  $CuSO_4$  溶液的物质的量浓度为

$$\frac{3.192 \text{ g} / 159.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.100 \text{ dm}^3} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

10. 在密闭容器中放入 2 个容积为 1 dm<sup>3</sup> 的烧杯, A 杯中装有 300 cm<sup>3</sup> 水, B 杯中装有 500 cm<sup>3</sup> 10% 的 NaCl 溶液。最终达到平衡时, 将会呈现什么现象? 为什么?

**解** 最终达到平衡时, A 杯中的水将会全部消失, B 杯溶液的体积达到  $800 \text{ cm}^3$ 。由于 A 杯中纯水的饱和蒸气压大于 B 杯 NaCl 溶液的饱和蒸气压, 水的蒸气压对 NaCl 溶液是过饱和的, 因此, NaCl 溶液表面不断有  $\text{H}_2\text{O}$  分子凝结进入溶液中, A 杯中的水不断蒸发变成水蒸气以维持水表面的水蒸气和水的平衡。足够长的时间后, A 杯中的水将会全部消失, 转入装 NaCl 溶液的 B 杯中。

11. 四氢呋喃、甘油、乙二醇和甲醇都可用作汽油防冻剂, 你认为选用哪种物质更合适? 简要说明原因。

**解** 乙二醇更合适。四氢呋喃价格偏高, 从经济效益考虑不合适; 甲醇价格便宜, 相对分子质量小, 但甲醇毒性大, 易挥发, 不合作防冻剂; 从价格和相对分子质量大小进行综合考虑, 甘油和乙二醇都可作防冻剂, 但甘油黏度大, 使用起来不如乙二醇方便。

12. 把一小块  $0^\circ\text{C}$  的冰放在  $0^\circ\text{C}$  的水中, 另一小块  $0^\circ\text{C}$  的冰放在  $0^\circ\text{C}$  的盐水中, 现象有什么不同? 为什么?

**解** 把  $0^\circ\text{C}$  的冰放在  $0^\circ\text{C}$  的水中, 冰水共存, 冰不会融化; 而  $0^\circ\text{C}$  的冰放在  $0^\circ\text{C}$  的盐水中, 冰会融化。冰的凝固点是  $0^\circ\text{C}$ , 此温度冰和水可以共存; 根据稀溶液依数性, 盐水的凝固点低于  $0^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  的冰吸热融化为  $0^\circ\text{C}$  的水, 盐水温度降低, 因此只要冰不是太多, 温度降低不会使盐水结冰, 故冰将融化。

13. 试判断下列各组物质中哪组制冷效果最好, 并解释原因。

冰, 冰+食盐, 冰+ $\text{CaCl}_2$ , 冰+ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**解** 冰-水混合物制冷的最佳效果为  $0^\circ\text{C}$ , 效果差; 食盐 (NaCl) 溶解度较小, 且解离出的离子少, 因而(冰+食盐)制冷效果不如(冰+ $\text{CaCl}_2$ ); 而无水  $\text{CaCl}_2$  溶解过程伴随水合反应, 水合放热, 反而会影响制冷效果。综上所述, (冰+ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )制冷效果较为理想。

14. 浓度相同的 NaCl 和  $\text{AlCl}_3$  溶液, 哪种溶液的凝固点高? 为什么?

**解** 浓度相同的溶液, 解离出的粒子数越多, 凝固点降低值越大, 则溶液的凝固点越低。NaCl 解离出的粒子数少, 溶液的凝固点高。

15. 将  $1.84 \text{ g HgCl}_2$  溶于  $100 \text{ g}$  水中, 经测定该溶液的凝固点为  $-0.126^\circ\text{C}$ 。通过计算判断  $\text{HgCl}_2$  在水中的主要存在形式。

**解**  $\text{HgCl}_2$  溶液的质量摩尔浓度为

$$b_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{m_{\text{A}}/1000} = \frac{1.84/272}{100/1000} = 0.0676 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

$\text{HgCl}_2$  溶液的凝固点降低值为

$$\Delta T_{\text{f}} = k_{\text{f}} b = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.0676 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.126 \text{ K}$$

$\text{HgCl}_2$  溶液的凝固点为

$$T_{\text{f}} = 0 - 0.126 = -0.126 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

计算结果与测定值完全吻合, 说明  $\text{HgCl}_2$  在溶液中以分子形式存在, 没有解离。

16. 将  $3.24 \text{ g}$  硫溶于  $40 \text{ g}$  苯中, 该苯溶液的沸点升高  $0.81 \text{ K}$ , 请给出硫在苯溶液中的分子式(已知苯的沸点升高常数  $k_{\text{b}} = 2.53 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

**解** 溶液的质量摩尔浓度为

$$b_{\text{硫}} = \frac{n_{\text{硫}}}{m_{\text{苯}}/1000} = \frac{m_{\text{硫}}/M_{\text{硫}}}{m_{\text{苯}}/1000}$$

由

$$\Delta T_b = k_b b = k_b \frac{m_{\text{硫}}/M_{\text{硫}}}{m_{\text{苯}}/1000}$$

得

$$M_{\text{硫}} = k_b \frac{m_{\text{硫}}}{\Delta T_b \times m_{\text{苯}}/1000} = 2.53 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{3.24 \text{ g}}{0.81 \text{ K} \times (40/1000) \text{ kg}} = 253 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

设硫在苯溶液的分子式为  $S_n$ , 则

$$n = \frac{253}{32} = 8$$

所以, 苯溶液中硫的分子式为  $S_8$ 。

17. 将某碳氢化合物 3.20 g 溶于 50 g 苯中, 溶液的凝固点下降了 0.256 K。已知苯的凝固点降低常数为  $5.12 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 求该碳氢化合物的摩尔质量;

(2) 若上述溶液在  $20^\circ\text{C}$  时的密度为  $0.920 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 求溶液的渗透压。

解 (1) 由

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= k_f b = k_f \frac{m_{\text{质}}/M_{\text{质}}}{m_{\text{剂}}/1000} \\ 0.256 &= 5.12 \times \frac{3.20/M_{\text{质}}}{50/1000} \end{aligned}$$

解得

$$M_{\text{质}} = 1280 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 该溶液的物质的量浓度为

$$c = \frac{3.20/1280}{(50+3.2)/(1000 \times 0.920)} = 0.0432 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

由渗透压的公式  $\Pi V = nRT$ , 得溶液的渗透压为

$$\Pi = cRT = 0.0432 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K} = 105.2 \text{ kPa}$$

18. 将 0.570 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶于 120 g 水中, 其凝固点为  $-0.080^\circ\text{C}$ , 相同质量的  $\text{PbCl}_2$  溶于 100 g 水中, 其凝固点为  $-0.0381^\circ\text{C}$ 。通过计算试判断这两种盐在水中的解离程度。

解 (1) 对于  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 其质量摩尔浓度为

$$b_1 = \frac{m_{\text{质}}/M_{\text{质}}}{m_{\text{剂}}/1000} = \frac{0.570/331.2}{120/1000} = 0.0143 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

由凝固点降低值得该溶液的质量摩尔浓度为

$$b'_1 = \frac{0.080}{1.86} = 0.0430 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  在溶液中解离出粒子的数目为

$$\frac{0.0430 \text{ mol}}{0.0143 \text{ mol}} = 3.0$$

说明  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  在水中完全解离为  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$ 。

(2) 对于  $\text{PbCl}_2$  溶液, 其质量摩尔浓度为

$$b_2 = \frac{0.570/278.2}{100/1000} = 0.0205 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

由凝固点降低值得该溶液的质量摩尔浓度为

$$b'_2 = \frac{0.0381}{1.86} = 0.0205 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

PbCl<sub>2</sub> 在溶液中解离出粒子的数目为

$$\frac{0.0205 \text{ mol}}{0.0205 \text{ mol}} = 1.0$$

说明 PbCl<sub>2</sub> 溶解在水中后几乎不解离,基本以分子形式存在。

# 第2章 化学热力学基础

## 一、内容提要

### 2.1 热力学第一定律

#### 2.1.1 热力学基本概念

##### 1. 体系和环境

热力学上将研究的对象称为体系,体系以外的其他相关部分称为环境。

按照体系与环境之间的物质和能量的交换关系,通常将体系分为三类。敞开体系:体系与环境之间既有能量交换又有物质交换;封闭体系:体系与环境之间有能量交换但没有物质交换;孤立体系:体系与环境之间既无物质交换,又无能量交换。

##### 2. 状态和状态函数

状态:由一系列表征体系性质的物理量所确定的体系的存在形式。

状态函数:确定体系状态的物理量。

体系的状态一定,则状态函数一定(有确定值);体系的一个或几个状态函数发生了变化,则体系的状态必然发生变化。具有加和性的状态函数称为量度性质或广度性质,如体积  $V$ 、物质的量  $n$  等;无加和性的状态函数称为强度性质,如温度  $T$ 、压力  $p$ 、密度  $\rho$  等。

##### 3. 过程和途径

体系的状态发生变化,从始态变到终态,则体系经历了一个热力学过程,简称过程。

恒温过程:体系在变化过程中温度保持恒定,又称等温过程。

恒压过程:体系在变化过程中压力保持恒定,又称等压过程。

恒容过程:体系在变化过程中体积保持恒定,又称等容过程。

绝热过程:体系在变化过程中与环境之间无热量交换。

状态函数只和体系的状态有关,体系的始态和终态一定,则确定体系状态的状态函数的改变量确定。

完成一个热力学过程可以采取不同的方式,这些具体的方式称为途径。

过程着重于体系始态和终态,而途径着重于实现过程的具体方式。

##### 4. 体积功

由体积变化造成环境对体系做的功称为体积功,用  $W$  表示。若体积膨胀时抵抗的外压为  $p$ ,体系体积改变量为  $\Delta V$ (环境体积改变量为  $-\Delta V$ ),则体积功

$$W = p \cdot (-\Delta V) = -p\Delta V$$



### 5. 热力学能

热力学能也称内能,是体系内所有能量之和,包括分子或原子的动能、势能、核能、电子能,以及一些尚未研究的能量,用  $U$  表示。

虽然体系的热力学能还不能求得,但是体系的状态一定时,热力学能是一个固定值。因此,热力学能  $U$  是体系的状态函数。体系的状态发生变化,始态和终态确定,则热力学能变化量  $\Delta U$  为定值。

$$\Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}}$$

### 6. 反应进度

化学反应



则反应进行到某时刻的反应进度  $\xi$  定义式为

$$\xi = \frac{n_{0A} - n_A}{\nu_A} = \frac{n_{0B} - n_B}{\nu_B} = \frac{n_G - n_{0G}}{\nu_G} = \frac{n_H - n_{0H}}{\nu_H}$$

即反应物减少的物质的量或生成物增加的物质的量与反应式中各物质的化学计量数之比。

## 2.1.2 热力学第一定律

体系热力学能的改变量  $\Delta U$  等于体系从环境吸收的热量  $Q$  与环境对体系所做的功  $W$  之和。这就是热力学第一定律,其数学表达式为

$$\Delta U = Q + W$$

体系从环境吸热,  $Q$  为正,体系向环境放热,  $Q$  为负。环境对体系做功,  $W$  为正;体系对环境做功,  $W$  为负。功和热不是状态函数,数值与途径有关。

## 2.2 热化学

### 2.2.1 化学反应的热效应

在无非体积功的体系和反应中,化学反应的热效应(简称反应热)可以定义为当生成物与反应物的温度相同时,化学反应过程中吸收或放出的热量。则热力学第一定律可表示为

$$\Delta_r U = Q + W$$

#### 1. 恒容反应热

恒容反应,  $\Delta V = 0$ , 则  $W = 0$ , 故

$$\Delta_r U = Q_v$$

可见,在恒容反应中,体系的热效应全部用来改变体系的热力学能。

#### 2. 恒压反应热

恒压条件下,  $\Delta p = 0$ ,  $\Delta_r U = Q_p + W$ , 可以推导出

$$Q_p = \Delta_r U + p\Delta V$$

令  $H = U + pV$ , 则

$$Q_p = \Delta H$$