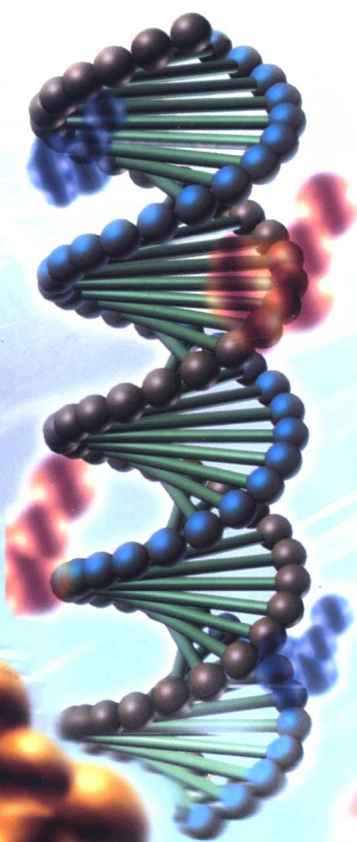


大学基础化学 习题解析

北京大学 大学基础化学教学组 编写



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

大学基础化学

习题解析

北京大学 大学基础化学教学组 编写



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

大学基础化学习题解析/北京大学 大学基础化学教学组编写. —北京:北京大学出版社, 2005.1

ISBN 7-301-07866-8

I. 大… II. 北… III. 化学—高等学校—解题 IV. 06-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 093326 号

书 名: 大学基础化学习题解析

著作责任者: 北京大学 大学基础化学教学组 编写

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-07866-8/O · 0615

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021

电 子 信 箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者: 兴盛达打字社 82715400

印 刷 者: 北京大学印刷厂

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 15.75 印张 400 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月第 1 次印刷

印 数: 0001~3000 册

定 价: 25.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,翻版必究

内 容 简 介

本书章节安排与北京大学化学学院主编的《大学基础化学》(高等教育出版社,2003年6月出版)一致。全书共分16章,涵盖了原属于无机化学、分析化学、物理化学与结构化学的基本内容。每章都由内容提要、思考题选解、习题解析三部分组成:内容提要包括本章的学习要点及解题中用到的概念、公式等;后两部分给出了部分思考题的提示或答案及全部习题的解题步骤和答案。书后附录提供了解题必要的数据表等资料。

本书可作为高等学校生物类、医学类各专业的辅助教材,也可供农林类、环境类专业选用。

前 言

《大学基础化学》是高等教育出版社2003年6月出版的普通高等教育“九五”国家教委重点教材。这是一门生物类和医学类学科各专业一年级新生的入门化学课程,覆盖了原属于无机化学、分析化学、物理化学与结构化学的基本内容。由于对四门课的内容进行了统一的安排、调整,删去不必要的重复,组合成一个有机的整体,使学生学起来融会贯通、思路清晰,而且缩减了学时。

本书是与《大学基础化学》配套使用的习题解析,章节的划分与《大学基础化学》一致。全书共分16章,各章都设置了内容提要、思考题选解、习题解析三部分:内容提要列出本章的学习提纲、需要掌握的知识点及解题中用到的概念、公式等;部分思考题给出了提示或解答,以便于学生理解题意,指导其学习;所有的习题都给了解题步骤及答案,有的题还列出了几种解答方法,较难的题则附有问题分析。本书将有助于读者加深对课程内容的理解与掌握,并学会解题的思路及方法。也希望本书能对教师的备课与学生的自学有所帮助。由于《大学基础化学》第1版第1次印刷时间较仓促,加之书后所附数据表中尽可能地引用了最新版本的数据,致使书后的习题答案中存在一些错误和偏差。本书将所有习题按书后的数据重新进行了计算,力图给出正确答案。数据表中没有的数据则在习题中给出。

参加本书编写的有李俊然(第1、13章及第5~7章部分),高月英(第2~4章),程虎民(第9~12章),戴乐蓉(第14、15章及第8章部分),赵凤林(第16章及第5~8章部分)。参加本课程教学的其他老师对本教材进行了审核与修改,最后由赵凤林统稿。北京大学出版社赵学范编审承担了本书的编辑工作,我们对她为本书付出的辛勤劳动表示衷心感谢。由于编者水平的限制,本书还会存在错误和不足,恳请有关专家、教师和同学批评指正。

编 者

2004年6月

目 录

第 1 章 物质的状态及其变化	(1)
内容提要	(1)
思考题选解	(3)
习题解析	(4)
第 2 章 化学热力学	(8)
内容提要	(8)
思考题选解	(13)
习题解析	(15)
第 3 章 溶液与相平衡	(24)
内容提要	(24)
思考题选解	(28)
习题解析	(30)
第 4 章 化学平衡	(40)
内容提要	(40)
思考题选解	(42)
习题解析	(44)
第 5 章 酸碱平衡与酸碱滴定	(52)
内容提要	(52)
思考题选解	(56)
习题解析	(57)
第 6 章 配位平衡与络合滴定	(66)
内容提要	(66)
思考题选解	(70)
习题解析	(71)
第 7 章 沉淀溶解平衡及其分析应用	(79)
内容提要	(79)
思考题选解	(81)
习题解析	(82)
第 8 章 氧化还原与电化学基础	(90)
内容提要	(90)
思考题选解	(95)
习题解析	(97)

第 9 章 原子结构	(110)
内容提要.....	(110)
思考题选解.....	(113)
习题解析.....	(115)
第 10 章 分子结构	(120)
内容提要	(120)
思考题选解	(124)
习题解析	(125)
第 11 章 晶体结构	(130)
内容提要	(130)
思考题选解	(133)
习题解析	(135)
第 12 章 分子光谱	(137)
内容提要	(137)
思考题选解	(140)
习题解析	(142)
第 13 章 元素、化合物及定性分析	(147)
内容提要	(147)
思考题选解	(157)
习题解析	(160)
第 14 章 化学动力学	(184)
内容提要	(184)
思考题选解	(188)
习题解析	(188)
第 15 章 胶体与界面化学	(199)
内容提要	(199)
思考题选解	(203)
习题解析	(204)
第 16 章 化学测量的误差与数据处理	(213)
内容提要	(213)
思考题选解	(215)
习题解析	(216)
附 录	(220)
I 相对原子质量及化合物的摩尔质量	(220)
I-1 相对原子质量(A_r)	(220)
I-2 化合物的摩尔质量(M)	(221)
II 单位和换算因子	(224)
II-1 SI 基本单位和常用的导出单位	(224)
II-2 SI 单位制的词头	(224)

II-3	一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	(225)
III	一些常用的物理化学常数	(225)
IV	常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$	(226)
V	一些物质的相关常数	(230)
V-1	弱酸、弱碱在水溶液中的解离常数 (25℃)	(230)
V-2	金属配合物的稳定常数	(232)
V-3	难溶化合物的溶度积 (25℃)	(234)
VI	元素的一些常数	(236)
VI-1	原子半径 r	(236)
VI-2	元素的电负性 χ	(237)
VI-3	元素的第一电离能 I_1	(238)
VI-4	主族元素的第一电子亲和能 E_{ea_1}	(239)
VI-5	Goldschmidt 离子半径和 Pauling 离子半径	(239)
VI-6	有效离子半径 r_e	(240)

第 1 章

物质的状态及其变化

内 容 提 要

本章主要介绍气体定律、凝聚态和物质的状态变化,涉及到以下 9 个方面的内容:

(一) 理想气体状态方程

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT, \quad M = \rho \frac{RT}{p}$$

此方程总结了气态物质的压力、体积、温度与气态物质的量之间的关系。如已知气态物质的温度、压力以及物质的质量(m)和密度(ρ),运用此方程可以计算物质的摩尔质量(M),并确定其分子式。此方程包含一个重要的摩尔气体常数 R , R 的取值与所用的单位有关,分列于下:

$$\begin{aligned} R &= 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.0831 \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(二) 实际气体和 van der Waals 方程

本节介绍了实际气体与理想气体之间的偏差,偏差的大小取决于气体本身的性质以及温度、压力条件。一般地说,温度越低、压力越大,偏差越大。实际气体不完全符合理想气体状态方程,其偏差的大小常用压缩系数 Z 表示

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

van der Waals 方程:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

式中: a 和 b 叫做 van der Waals 常数,分别用于校正压力和修正体积。van der Waals 方程是最早提出的实际气体的状态方程,是对理想气体状态方程的修正。

(三) 气体分压定律

本节介绍了混合气体体系中分压和分体积的概念。下列公式

$$\begin{aligned} p_{\text{总}} &= p_A + p_B \quad (T, V_{\text{总}} \text{ 恒定}) \quad , \quad p_A = \frac{n_A RT}{V_{\text{总}}} \\ V_{\text{总}} &= V_A + V_B \quad (T, p_{\text{总}} \text{ 恒定}) \quad , \quad V_A = \frac{n_A RT}{p_{\text{总}}} \\ p_A &= \frac{V_A}{V_A + V_B} \times p_{\text{总}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \times p_{\text{总}} \quad (T, V_{\text{总}}, p_{\text{总}} \text{ 恒定}) \end{aligned}$$

表示出在一个混合气体体系中,分压、分体积、总压、总体积和各个组分的物质的量之间的关系。某组分气体的分体积等于该气体在总压力条件下所单独占有的体积,分压力等于该气体单独占有总体积时所表现的压力。

这些公式(包括理想气体状态方程)只适用于处于理想状态下的气体。对于实际气体,实验值与计算值之间有偏差,但是,由于完全的理想状态并不存在,近似的理想状态是常见的,所以这些概念和公式在多数情况下是可以应用的,其偏差可以忽略。

(四) 气体分子运动理论

本节简单介绍了关于理想气体分子运动的特点和假设。由气体分子运动理论及导出的公式

$$\begin{aligned} pV &= \frac{1}{3} n N_A m \overline{c^2} = \frac{2}{3} n N_A \times \frac{1}{2} m \overline{c^2} \\ &= \frac{2}{3} n N_A \overline{E_k} = \frac{2}{3} n N_A \times \frac{3}{2} kT = nRT \end{aligned}$$

揭示了 Boyle 定律、Charles 定律、Clapeyron 定律、Avogadro 定律、分压定律等的本质和它们之间的内在联系。

(五) 分子的速率分布和能量分布

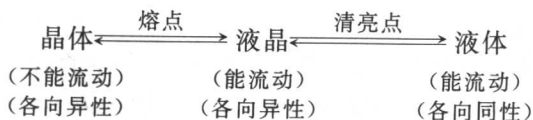
本节简要介绍了气体分子的速率分布与能量分布的规律,并介绍了描述气体分子能量分布的 Maxwell-Boltzmann 分布律的数学表达式,分布律的简化方程为

$$f_E = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = e^{-E/RT}$$

式中: $n_{\text{总}}$ 是气态物质的量(mol), n_i 是指能量等于和大于 E 的气态物质的量(mol), E 是气体分子的摩尔能量, f_E 是指能量等于和大于 E 的气态分子的份额。

(六) 凝聚态——液态、固态和液晶

本节简要介绍了液态、固态和液晶的基本特点。晶体、液晶和液体之间的关系可以用下式表示:



(七) 气体的液化与临界现象

本节介绍了临界现象的概念。

每一种气体都有一个特定温度,叫做临界温度(T_c)。在临界温度以上,无论怎样加大压力都不能使气体液化;在临界温度,使气体液化所需的最低压力叫临界压力(p_c)。在 T_c 和 p_c 条件下,1 mol 气体所占的体积叫临界体积(V_c)。

(八) 液体的蒸发与蒸气压

本节介绍了气-液之间的转化与平衡、液体的饱和蒸气压的概念。

一种液体的饱和蒸气压,是指液相与相应的气相处于动态平衡时,气相(液体的饱和蒸气)的压力。液体的饱和蒸气压随温度的升高而增大。温度恒定、气-液共存时,液体的饱和蒸气压是一个定值,与气相体积和液相的量无关;当液相全部气化时,其蒸气的体积与蒸气压之间的关系可以用理想气体状态方程处理。

(九) 液体的凝固与固体的熔化

本节简要介绍了液态与固态之间的转化与平衡。

由于固体里分子的热运动,能量较高的分子从固体表面逸出,所以固体表面也有蒸气压。固体的蒸气压随温度升高而增大。在凝固点,液相的凝固和固相的熔化处于平衡状态,液相的蒸气压等于固相的蒸气压。

思考题选解

3. 在混合气体中,气体 A 的分压力 $p_A = \frac{n_A RT}{V_A}$, 对吗? 为什么?

答 不对。根据分压的定义,气体 A 的分压力等于该气体单独占有总体积时所表现的压力,所以式中的 V_A 应改为 $V_{总}$ 。

4. 一个密闭容器中含 1 mol H_2 和 2 mol O_2 , 哪种气体的分压力大?

答 $O_2(g)$ 的分压力大。

9. 什么是临界温度? 它与沸点有什么关系?

答 每一种气体都有一个特定温度,在此温度以上,无论怎样加大压力都不能使气体液

化,这个温度叫做临界温度。

10. 在沸点以上,液体能否存在? 在临界温度以上,液体能否存在?

答 如果温度是在沸点以上、临界温度以下,在一定的压力下,可以使气体液化。在临界温度以上,液体不能存在。

11. 在一定温度下,饱和蒸气压与体积有什么关系? 为什么?

答 在一定温度下,如果是气-液两相共存,饱和蒸气压与体积无关。因为气-液两相共存时,饱和蒸气压只与温度有关,温度一定时,气体体积的改变只能改变气-液的量,饱和蒸气压将维持不变。

12. 外压小于 1×10^2 kPa 时,沸腾现象是否存在? 举例说明。

答 外压小于 1×10^2 kPa 时,沸腾现象可以出现。例如,在高山上水也可以沸腾,只是沸点低于外压等于 1×10^2 kPa 时的沸点。

13. 在什么条件下,可用理想气体方程式计算液体的饱和蒸气压?

答 当液相全部气化时,可以用理想气体方程式计算液体的饱和蒸气压。

习 题 解 析

1.1 在 25°C 时,若电视机用显像管的真空度为 4.0×10^{-7} Pa, 体积为 2.0 L, 试求管中气体的分子数。

$$\text{解析 } n = \frac{pV}{RT} = \frac{4.0 \times 10^{-10} \text{ kPa} \times 2.0 \text{ L}}{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 3.2 \times 10^{-13} \text{ mol}$$

$$N = 3.2 \times 10^{-13} \text{ mol} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1.9 \times 10^{11}$$

1.2 一个体积为 40.0 L 的氮气钢瓶(黑色), 在 22.5°C 时, 使用前压力为 12.6 MPa, 使用后压力降为 10.1 MPa, 估计总共用了多少公斤氮气。

$$\text{解析 } n = n_{\text{前}} - n_{\text{后}} = \frac{p_{\text{前}} V}{RT} - \frac{p_{\text{后}} V}{RT} = \frac{(p_{\text{前}} - p_{\text{后}}) V}{RT}$$

$$= \frac{(12.6 - 10.1) \text{ MPa} \times 10^3 \times 40.0 \text{ L}}{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 295.5 \text{ K}}$$

$$= 40.7 \text{ mol}$$

$$m(\text{N}_2) = 40.7 \text{ mol} \times 28.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10^{-3} = 1.14 \text{ kg}$$

1.3 实验测定在 310°C , 101 kPa 时单质气态磷的密度是 $2.64 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 求磷的分子式。

$$\text{解析 } M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{2.64 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 583 \text{ K}}{101 \text{ kPa}}$$

$$= 127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$M_r = 127$, 1 分子磷中的原子数为 $127/31 = 4$, 磷的分子式为 P_4 。

1.4 40.0°C 时 1.00 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 在 1.20 L 容器中, 实验测定其压力为 1.97 MPa。试分别用理想气体状态方程和 van der Waals 方程计算 CO_2 的压力, 并和实验值比较。

$$\text{解析 } p_{\text{理}} = \frac{RT}{V} = \frac{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 313 \text{ K}}{1.20 \text{ L}} = 2.17 \times 10^3 \text{ kPa}$$

$$\left[p + \frac{363.9}{(1.20)^2}\right](1.20 - 0.04267) = 8.31 \times 313$$

$$p = 1.99 \times 10^3 \text{ kPa}$$

1.5 0℃时 11.3 mg He 盛于 1.25 L 容器中,实验测定其压力为 5.10 kPa。试分别用理想气体状态方程和 van der Waals 方程计算其压力,并比较计算结果。

解析 $n(\text{He}) = \frac{11.3 \text{ mg}}{4.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 10^{-3} = 2.83 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$p_{\text{理}} = \frac{nRT}{V} = \frac{2.83 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273 \text{ K}}{1.25 \text{ L}} = 5.14 \text{ kPa}$$

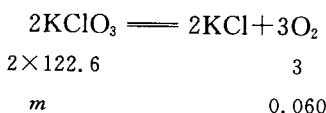
$$\left[p + \frac{(2.83 \times 10^{-3})^2 \times 3.456}{(1.25)^2}\right](1.25 - 2.83 \times 10^{-3} \times 0.02370) = 2.83 \times 10^{-3} \times 8.31 \times 273$$

$$p = 5.14 \text{ kPa}$$

1.6 在 20℃, 99 kPa 时用排水集气法要收集 1.5 L 氧气,至少要取多少克 KClO_3 (用 MnO_2 做催化剂)进行热分解? 已知在 20℃ 时水的蒸气压为 2.34 kPa。

解析 20℃ 时, $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.34 \text{ kPa}$

$$n(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)V}{RT} = \frac{(99 - 2.34) \text{ kPa} \times 1.5 \text{ L}}{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293 \text{ K}} = 0.060 \text{ mol}$$



$$m(\text{KClO}_3) = \frac{2 \times 122.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.060 \text{ mol}}{3} = 4.9 \text{ g}$$

1.7 0.0396 g Zn-Al 合金片与过量的稀盐酸作用放出氢气,且在水面上收集到氢气的体积为 27.10 mL (24.3℃, 101 kPa)。求该合金的组成。已知在 24.3℃, $p(\text{H}_2\text{O}) = 3.04 \text{ kPa}$ 。

解析 24.3℃ 时 $p(\text{H}_2\text{O}) = 3.04 \text{ kPa}$

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)V}{RT} = \frac{(101 - 3.04) \text{ kPa} \times 27.10 \text{ mL} \times 10^{-3}}{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 297.3 \text{ K}} = 1.07 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$1 \text{ g 锌置换 } n(\text{H}_2) = \frac{1.00 \text{ g}}{65.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0153 \text{ mol}$$

$$1 \text{ g 铝置换 } n(\text{H}_2) = \frac{3.00 \text{ g}}{2 \times 27.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0556 \text{ mol}$$

设合金中含 Zn $x\%$, 含 Al $(100-x)\%$, 则

$$n(\text{H}_2) = 1.07 \times 10^{-3} = 0.0396 \times x\% \times 0.0153 + 0.0396 \times (100-x)\% \times 0.0556$$

$$x = 71$$

该合金片组成为: Zn 71%, Al 29%。

1.8 在恒温条件下,将下列 3 种气体装入 250 mL 的真空瓶中,混合气体的分压力、总压力各是多少? ① 250 Pa 的 N_2 50 mL, ② 350 Pa 的 O_2 75 mL, ③ 750 Pa 的 H_2 150 mL。

解析

$$p(\text{N}_2) = \frac{250 \text{ Pa} \times 50 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} = 50 \text{ Pa}$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{750 \text{ Pa} \times 150 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} = 450 \text{ Pa}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{350 \text{ Pa} \times 75 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} = 105 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{总}} = (50 + 105 + 450) \text{ Pa} = 605 \text{ Pa}$$

1.9 人在呼吸时呼出气体的组成与吸入空气的组成不同,在 36.8℃ 与 101 kPa 时某典型呼出气体的体积分数是: N_2 75.1%; O_2 15.2%; CO_2 3.8%; H_2O 5.9%。试求:

(1) 呼出气体的平均相对分子质量; (2) CO_2 的分压力。

解析 (1) $M_r = 75.1\% \times 28.0 + 15.2\% \times 32.0 + 3.8\% \times 44.0 + 5.9\% \times 18.0 = 28.6$

$$(2) p(\text{CO}_2) = p_{\text{总}} \times V(\text{CO}_2)/V_{\text{总}} = 101 \text{ kPa} \times 3.8 \text{ L}/100 \text{ L} = 3.8 \text{ kPa}$$

1.10 参考临界点数值,判断 O_2 、 H_2 、 Cl_2 、 NH_3 、 C_4H_{10} 几种物质在高压钢瓶里的存在状态(钢瓶里温度约 20℃,压力可达 10 MPa)。氧气钢瓶在使用过程中,压力逐渐降低,而氯气钢瓶在使用过程中压力几乎不变,为什么?

解析 气态: O_2 , H_2 液态: Cl_2 , NH_3 , C_4H_{10}

O_2 钢瓶内为高压气体,随着使用,气体分子数减少而压力下降。 Cl_2 钢瓶内为气-液共存,只要温度不变,虽使用气体,但有液体不断气化,可保持压力不变。

1.11 在一个体积为 482 mL 的密闭容器里有 0.105 g 水。在 50.0℃ 时,其中蒸气和液体各是多少?

解析 若全部气化,则

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.105 \text{ g}/18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 323 \text{ K}}{0.482 \text{ L}} = 32.5 \text{ kPa}$$

已知 50℃ 时,水的饱和蒸气压 = 12.3 kPa,水不能全部气化,容器内气液共存。

$$m(\text{气}) = \frac{pVM}{RT} = \frac{12.3 \text{ kPa} \times 0.482 \text{ L} \times 18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 323 \text{ K}} = 0.040 \text{ g}$$

$$m(\text{液}) = (0.105 - 0.040) \text{ g} = 0.065 \text{ g}$$

1.12 实验测定液态溴在 25.0℃ 的饱和蒸气密度是 $0.00194 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,计算液溴在 25.0℃ 时的蒸气压。

$$\text{解析 } p = \frac{\rho RT}{M} = \frac{0.00194 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 10^3 \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{79.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2} = 30.1 \text{ kPa}$$

1.13 “0℃ 以下,100℃ 以上, H_2O 都不能以液态存在”,这种说法对吗?为什么?

解析 不对。纯组物质以何种状态存在,不只是取决于温度,还取决于压力。

1.14 在 20℃ 及恒定外压的条件下,若有 1.0 L 含饱和水蒸气的空气通过“焦性没食子酸”溶液后,其中 O_2 全部被吸收,求剩余气体的总体积是多少?(干燥空气成分 O_2 为 21%, N_2 为 79%。)

解析 湿空气通过焦性没食子酸后,其中 O_2 被吸收了。因总压不变,总体积缩小后,为了保持 20℃ 的恒定饱和水蒸气压,会有部分水蒸气凝结为水。湿空气中只有 N_2 气分子数没有变化,故可以对 N_2 气应用分压定律或 Boyle 定律,来求剩余气体总体积(V_x):

$$[p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O})] \times 0.79 \times 1.0 = [p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O})] V_x$$

$$V_x = 0.79 \text{ L}$$

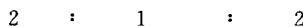
1.15 在 100℃、100 kPa 下,将 300 mL H_2 和 100 mL O_2 混合、点燃起反应,并维持压力不变。问:

(1) 若降温到 97℃ 是否有液体出现? 反应后混合物体积是多少?

(2) 若降温到 80°C , 各气体分压力是多少?

(3) 若原混合气体含 200 mL H_2 和 100 mL O_2 , 起反应后, 也冷却到 97°C , 情况和前者有何不同?

解析 (1) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$



反应后余 100 mL H_2 , 生成 $200\text{ mL H}_2\text{O}$, 即

$$V_{\text{总}} = 300\text{ mL}$$

降温后虽总体积缩小, 只要水不凝结, 总压力不变, 水的体积分数不变, 水蒸气分压为:

$$p(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ kPa} \times \frac{2}{3} = 66.7\text{ kPa}$$

因其小于 97°C 的饱和水蒸气压 (90.9 kPa), 故无液相出现。

此时混合物的体积为

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} = \frac{300\text{ mL} \times 370\text{ K}}{373\text{ K}} = 298\text{ mL}$$

(2) 80°C 时, 饱和 $p(\text{H}_2\text{O}) = 47.3\text{ kPa}$ 。如按上法计算, 水蒸气压力 (66.7 kPa) 已高于 80°C 的饱和水蒸气压, 有液相出现。

由此

$$p(\text{H}_2) = (100 - 47.3)\text{ kPa} = 52.7\text{ kPa}$$

(3) 若 200 mL H_2 和 100 mL O_2 反应, 则全部生成 $200\text{ mL H}_2\text{O}$ 。冷却到 97°C 时, 水蒸气压 (90.9 kPa) 低于恒定不变的外压, 致使水蒸气全部液化。

1.16 现有 0.100 mol H_2 和 0.050 mol O_2 在一个 20.0 L 的密闭容器中, 用电火花使它们完全起反应生成水, 然后冷却到 27°C , 试求容器中压力应是多少?

解析 反应生成 $0.100\text{ mol H}_2\text{O}$ 。

若生成的水全部气化, 则

$$p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.100\text{ mol} \times 8.31\text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300\text{ K}}{20.0\text{ L}} = 12.5\text{ kPa}$$

12.5 kPa 已大于 27°C 时水的饱和蒸气压, 水气部分凝聚成水, 容器内的压力即为 27°C 的水蒸气压, 为 3.57 kPa 。

第 2 章

化学热力学

内 容 提 要

化学热力学是利用热力学的基本原理和方法研究化学及有关物理现象的学科。它的基础是热力学三定律。用热力学第一定律计算各种过程中的能量变换和化学反应中的热效应；用第二定律判断化学和物理变化的方向和限度；用第三定律阐明绝对熵的数值。

(一) 热力学第一定律及其数学表达式

热力学第一定律：系统由始态变到终态时内能的增加 ΔU 等于在该过程中系统从环境吸收的热 Q 与环境对系统所做的功 W 之和。

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

规定：

- (1) 系统在变化过程中吸热, Q 为正值；放热, Q 为负值。
- (2) 环境向系统做功, W 为正值；系统向环境做功, W 为负值。

此式适用于封闭系统的一切过程。

(二) 功的计算

功是当系统状态发生变化时与环境交换能量的一种形式。对于在外压 $p_{\text{外}}$ 作用下, 系统体积变化 dV 时所做的微小体积功 δW ：

$$\delta W = p_{\text{外}} dV$$

对于封闭系统等外压过程：

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

对于一定量, 如 n (mol) 理想气体, 其等温可逆过程：

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

(三) 热的计算

热是由于系统和环境间有温度差而引起交换或传递的能量,用 Q 表示。对于物质的量为 n (mol) 的系统,在等压或等容条件下,温度由 T_1 升到 T_2 时所吸收的热量 Q_p 或 Q_v 为:

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

$$Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m} dT$$

式中: $C_{p,m}$ 和 $C_{v,m}$ 分别为摩尔等压热容和摩尔等容热容。对于理想气体

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

对于相变过程:

$$\text{系统相变热} = \text{物质的量} \times \text{摩尔相变热}$$

(四) 焓

焓的定义:

$$H \equiv U + pV$$

在没有其他功的条件下,系统在等容过程中所吸收的热全部用以增加它的热力学能;在等压过程中所吸收的热,全部用于增加它的焓,即

$$\Delta U = Q_v, \quad \Delta H = Q_p$$

(五) 热化学

1. 反应热

在没有其他功条件下,系统发生化学反应后,产物温度回到反应开始前反应物温度时,系统吸收或放出的热量称为反应热。若反应在等容条件下进行,其热效应称为等容反应热,用 Q_v 表示;若反应在等压条件下进行,其热效应称为等压反应热,用 Q_p 表示。在系统不做其他功时:

$$Q_p = Q_v + \Delta(pV)$$

忽略凝聚相体积变化,假定气体为理想气体,则

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

式中 Δn 是反应产物与反应物中气体物质的量的变化, T 为反应温度。

2. 生成焓

规定在标准压力 $p^\ominus$ 、反应温度 T 时,由最稳定的单质生成标准状态下 1 mol 化合物时的反应热称为该化合物的标准摩尔生成焓,用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示。任一反应的反应热等于产物的生成焓之和减去反应物的生成焓之和,即

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B (\nu_B \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{产物}} - \sum_B (\nu_B \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{反应物}}$$