

普通化学解题秘典

秦华宇 主编

秦华宇 李秀仪 刘根起 韩 玲 编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书通过对普通化学中许多典型例题的分析解答,阐述了普通化学的解题方法和技巧。选材内容符合普通化学教学的基本要求,并力求反映出各种题型。全书共八章,每章由内容提要、典型题分析、习题及习题答案或提示三部分组成。

本书可作为高等工科学校本、专科学生的学习指导书及教师的教学参考书,也可供考研应试者阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

普通化学解题秘典/秦华宇主编,李秀仪,刘根起,韩玲编
西安:西北工业大学出版社,2005.1
ISBN 7-5612-1228-3

I. 普... II. ①秦... ②李... ③刘... ④韩 III. 普通化学-高等学校-题解 IV. O6-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 15281 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电话:029-88493844 88491757

网址:www.nwpup.com

印刷者:陕西向阳印务有限公司

开本:850mm×1168mm 1/32

印张:7.625

字数:190千字

版次:2005年1月第1版 2005年1月第1次印刷

定价:11.00元

前 言

普通化学课程简明地阐述了化学学科的一般原理,是高等工科大学必不可少的一门基础课,是培养全面发展的现代工程技术人员知识结构和能力的重要组成部分,在化学和工程之间起着桥梁的作用。通过本课程的学习,使学生在中学化学的基础上,对物质的组成、结构、性质及变化规律有一个比较系统、全面和深入的认识,为学习有关专业课程奠定基础。

鉴于目前普通化学课程普遍存在课时少、内容多的问题,使得教师在课堂上难以列举一定数量的例题;另一方面普通化学教材因限于篇幅,也不能列举较多的例题。因此,学生普遍感到解题困难,产生了“难学”的想法,给教学效果带来了负面影响。为此,作者根据国家教育部新颁布的《高等学校普通化学课程教学基本要求》,总结了多年教学实践经验编写了本书,以帮助学生正确理解基本概念,掌握解题的方法和技巧,并通过适量的练习题,达到复习巩固教学内容,培养学生分析问题和解决问题能力的目的。

本书各章由内容提要、典型题分析、习题及习题答案或提示三部分组成。在内容提要中,概述了每章的基本概念、基本理论和基本公式,便于学习复习和记忆;精选了较多的典型例题,这些例题突出了本门课程的基本要求和重点内容,具有启发性和指导性;提供了足量的练习题,并给出了习题答案或提示,这些题目涉及面广,具有代表性。通过练习可以帮助学生掌握本课程的基本概念和基本原理与方法。特别还编入一些标准化试题和研究生入学考题,这对学生课程考试或考研都会有较大的帮助。

全书分为八章,由秦华宇(编写第一、六、七、八章)、李秀仪(编写第二、五章)、刘根起(编写第三、四章)分工编写,秦华宇任主编,西北工业大学化学教研室的王乃玲、李淑琴、苏克和等老师和出版社对本书的编写、出版给予了大力支持和帮助。在此谨致谢忱。

由于作者水平有限,书中疏漏之处,敬请读者指正。

编 者

2005 年 1 月

目 录



第一章 化学热力学基础	1
一、内容提要	1
二、典型题分析	13
三、习题及习题答案	30
第二章 化学动力学基础	45
一、内容提要	45
二、典型题分析	48
三、习题及习题答案	57
第三章 溶液	65
一、内容提要	65
二、典型题分析	72
三、习题及习题答案	82
第四章 电化学原理及应用	90
一、内容提要	90
二、典型题分析	95
三、习题及习题答案	112
第五章 原子的结构与性质	122
一、内容提要	122

二、典型题分析	124
三、习题及习题答案	131
第六章 共价键与分子结构	141
一、内容提要	141
二、典型题分析	147
三、习题及习题答案	152
第七章 配位化合物	161
一、内容提要	161
二、典型题分析	164
三、习题及习题答案	168
第八章 固体的结构与性质	178
一、内容提要	178
二、典型题分析	181
三、习题及习题答案	186
附录	197
模拟试题(一)	197
模拟试题(一)答案	201
模拟试题(二)	204
模拟试题(二)答案	210
模拟试题(三)	213
模拟试题(三)答案	221
模拟试题(四)	224
模拟试题(四)答案	230
参考文献	233

第一章 化学热力学基础

一、内 容 提 要

(一) 热和功

1. 热是体系与环境之间由于温度差而引起的能量传递形式,以符号 Q 表示。一般规定体系吸热为正,放热为负。

2. 功是除热以外的其它形式的能量传递形式,以符号 W 表示。规定:体系对环境做功取负值,环境对体系做功取正值。

功有多种形式,通常涉及的是体积功,它是系统发生体积变化时的功,其计算公式为

$$W_{\text{体}} = - p_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

体积功以外的其它功,如电功、机械功等统称为非体积功,以符号 W' 表示。

3. 热和功都不是状态函数。

(二) 热力学能(内能)

1. 热力学能(亦称内能)是体系内部能量的总和,用符号 U 表示。

2. 热力学能是体系的状态函数。

(三) 热力学第一定律

1. 热力学第一定律实际上是能量的守恒及转化定律,它是根据无数事实 and 实际经验总结出来的。

2. 热力学第一定律的数学表达式为

$$\text{对于孤立体系} \quad \Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}} = 0$$

$$\text{对于封闭体系} \quad \Delta U = Q + W = Q + (W_{\text{体}} + W')$$

(四) 焓

焓是体系的状态函数,以符号 H 表示,定义为

$$H = U + pV$$

对于一定始、末态的有限变化,则焓的变化量即焓变(ΔH) 为

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + \Delta(pV)$$

(五) U, H 与 Q, W 的区别与联系

1. 区别: U 和 H 是状态函数,其基本特点是在体系状态确定后有惟一确定值,其改变量只取决于体系所处的始态和终态,而与变化的途径无关; Q 和 W 不是状态函数,只有当体系发生状态变化时才会有 Q 与 W 。它们的数值不仅取决于体系的始态和终态,而且随过程的途径而异。

2. 联系:在某些特定条件下,热和功有以下关系式:

在封闭体系、恒压过程中, $W' = 0$ 时, $\Delta H = Q_p$;

在封闭体系、恒容过程中, $W' = 0$ 时, $\Delta U = Q_v$;

在封闭体系、绝热过程中, $\Delta U = W$ 。

(六) 反应热效应与热化学方程式

1. 化学反应的热效应

在等温、无其它功的条件下,化学过程中体系吸收或放出的热

称为此过程的热效应(也称为反应热),以符号 Q 表示。

2. 热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式。热化学方程式要注明反应条件(如温度、压力及参加反应物质的聚集态,固体要注明其晶型)及反应的热效应,若不注明温度和压力,都是指反应在 298 K 及 101.325 kPa 下进行。

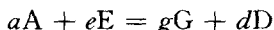
(七) 盖斯定律

不论化学反应是一步或分成几步完成,化学反应的热效应是相同的,或反应热仅决定于反应的始态和终态,而与反应的途径无关。这是盖斯根据实验事实总结出的规律,故称为盖斯定律。

(八) 化学反应的计量方程和反应进度

1. 化学反应的计量方程

设有化学反应



叫做化学反应的计量方程,可简写为

$$0 = \sum \nu_B B$$

式中 B 为参加反应的任意物质(包括反应物和产物), ν_B 为物质 B 的系数,称为化学反应的计量数。对于反应物, ν_B 取负值;对于产物, ν_B 取正值,即: $\nu_A = -a$, $\nu_E = -e$, $\nu_G = g$, $\nu_D = d$ 。

2. 反应进度与摩尔反应

若设 $n_{B,0}$ 与 n_B 分别表示反应前后 B 物质的物质的量,则 $n_B - n_{B,0} = \nu_B \xi$, $dn_B = \nu_B d\xi$, 于是

$$d\xi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dn_B}{\nu_B}$$

式中 ξ 称为反应进度; n_B 的单位为 mol, ν_B 为纯数,所以 ξ 的单位为 mol。

反应体系由始态 $\xi = 0$ 的状态变到终态 $\xi = 1$ 的状态时,叫做体系按上述计量方程发生了 1 mol 反应,简称摩尔反应。

(九) 标准生成焓和标准摩尔焓变

1. 标准状态(简称标准态)

为了建立一套通用的热力学数据,人们规定了固体、液体或气体纯物质在温度 T 时的标准态如下:

纯固体的标准态是压力为 $p^\ominus$ 下及温度为 T 时的纯固体;

纯液体的标准态是压力为 $p^\ominus$ 下及温度为 T 时的纯液体;

气体(不论是理想气体或在混合气体中)的标准态是压力为 $p^\ominus$ 及温度为 T 时且具有理想气体性质的纯态气体。

在 SI 中, $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$,叫做标准压力。

2. 标准摩尔生成焓(简称标准生成焓)

在温度 T 及标准压力下,由稳定状态的单质生成 1 mol 物质的反应焓,称为该物质的标准摩尔生成焓,以符号 $\Delta_f H_m^\ominus(B, T)$ 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据定义可知,稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus(T) = 0$ 。

3. 摩尔焓变

当反应发生了 1 mol 反应时所引起的体系的焓的变化,称为反应的摩尔焓变,用符号 $\Delta_r H_m$ 表示。即

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

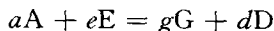
式中 $\Delta_r H$ 是所测量的焓变,单位为 kJ ,所以 $\Delta_r H_m$ 的单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其中“mol”是反应进度的单位。

4. 标准摩尔焓变

当反应体系中各物质的温度相同,且均处于标准态时,反应的摩尔焓变称为该反应在该温度下的标准摩尔焓变,以符号 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示。

5. 标准摩尔焓变的计算

(1) 由化合物的标准摩尔生成焓数据计算
对于反应



根据盖斯定律有

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T) &= [g\Delta_f H_m^\ominus(G) + d\Delta_f H_m^\ominus(D)] - \\ &\quad [a\Delta_f H_m^\ominus(A) + e\Delta_f H_m^\ominus(E)] := \\ &\quad \sum \nu(\text{产物}) \Delta_f H_m^\ominus(\text{产物}) - \\ &\quad \sum |\nu(\text{反应物})| \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) = \\ &\quad \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, T)\end{aligned}$$

(2) 由物质的标准摩尔燃烧焓计算

(i) 标准摩尔燃烧焓

在温度 T 及标准状态下, 1 mol 物质完全氧化成相同温度下指定产物的反应的焓变, 叫做该物质的标准摩尔燃烧焓, 以符号 $\Delta_c H_m^\ominus(B, T)$ 表示。在本书中, H, S, N, C 等元素完全氧化的产物分别指定为 $H_2O(l)$, $SO_2(g)$, $N_2(g)$, $CO_2(g)$ 。

(ii) 由 $\Delta_c H_m^\ominus(B, T)$ 计算 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$

根据盖斯定律可以导出

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T) &= - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, T) = \\ &\quad \sum |\nu(\text{反应物})| \Delta_c H_m^\ominus(\text{反应物}) - \\ &\quad \sum \nu(\text{产物}) \Delta_c H_m^\ominus(\text{产物})\end{aligned}$$

(十) 热力学第二定律

热力学第二定律的说法很多, 但各种不同的说法本质上是一致的、等效的, 以下是最常引用的两种经验说法。

1. 克劳修斯(R. J. E. Clausius) 说法: “热不能自动地从低温物体流入高温物体。”

2. 开尔文(L. Kelvin) 说法:“不可能从单一热源吸热使之完全转化为功,而不留下其它变化。”

(十一) 熵增原理及熵判据

1. 熵的定义及其物理意义

(1) 熵是与体系混乱度有关的一个状态函数,以符号 S 表示,其定义为

$$dS = \frac{d\theta_r}{T}$$

式中 $d\theta_r$ 为可逆过程中体系吸收的微量热量,对不可逆过程, $dS \neq \frac{d\theta_r}{T}$ 。

(2) 熵是反映体系内部质点混乱程度的物理量。体系内质点混乱程度越大(比较无序),熵值越大;混乱程度越小(比较有序),熵值越小。

(3) 熵 S 与微观状态数 Ω 的关系(即著名的玻兹曼公式)

$$S = k \ln \Omega$$

式中 k 为玻兹曼常数。

(4) 热力学第三定律:在 0 K 时,任何纯物质完美晶体的熵值为零。其数学表达式为

$$S(0 \text{ K}) = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0$$

2. 熵增原理

熵增原理指出,隔离体系中进行的一切自发过程都是朝着熵值增大(混乱程度大或热力学几率大)的方向进行的,直至熵值达到最大,既平衡状态为止。这就是热力学第二定律的本质。

3. 影响熵的因素

(1) 同一物质聚集状态不同: $S(g) > S(l) > S(s)$

(2) 同一物质温度不同: $S(\text{高温}) > S(\text{低温})$

(3) 同一气体物质在相同温度下,压力改变: $S(\text{低压}) > S(\text{高压})$

此外,物质的熵值还与物质的内部结构、分子量及物质的数量有关。有近似规律:同一聚集状态相对分子质量(或相对原子质量)相差不大时,分子结构复杂的比分子结构简单的熵值大;软的固体比硬的固体熵值大;同一种聚集状态和分子结构相似时,相对分子质量(或相对原子质量)大的物质比小的物质熵值大;同样条件下物质的数量越多,熵值越大。

4. 熵判据

对于隔离体系的任何过程,熵判据如下:

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \begin{cases} > 0, \text{不可逆,自发} \\ = 0, \text{可逆,平衡} \\ < 0, \text{不能实现} \end{cases}$$

对于封闭体系

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}}$$

其中环境熵变的计算公式为

$$\Delta S_{\text{环}} = -\frac{Q_{\text{体}}}{T_{\text{环}}}$$

式中 $Q_{\text{体}}$ 是体系从环境吸收的热量,而“ $-Q_{\text{体}}$ ”相当于环境吸收的热量,所以环境熵变在数值上等于体系进行的实际过程的热温商而符号相反。

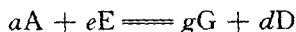
(十二) 标准摩尔熵及熵变的计算

1. 标准摩尔熵

在标准状态下,1 mol 纯物质 B 在 T 时的熵值叫做标准摩尔熵,以符号 $S_{\text{m}}^{\ominus}(T)$ 表示,单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 熵变的计算

对于下列化学反应式



有

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = [gS_m^\ominus(G) + dS_m^\ominus(D)] - [aS_m^\ominus(A) + eS_m^\ominus(E)] = \sum \nu(\text{产物}) S_m^\ominus(\text{产物}) - \sum |\nu(\text{反应物})| S_m^\ominus(\text{反应物})$$

(十三) 吉布斯函数判据及其计算

1. 吉布斯(Gibbs) 函数定义为

$$G = H - TS$$

式中 H, S 和 T 都是状态函数, 因此, 吉布斯函数 G 是一个组合的状态函数。

在恒温、恒压下, 其相应的吉布斯函数变(ΔG) 应为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

此式称为吉布斯等温方程式。

2. 吉布斯函数判据

对于封闭体系, 在恒温、恒压下, 过程自发性的判据为

$\Delta G < 0$ 或 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 过程自发

$\Delta G = 0$ 或 $\Delta H - T\Delta S = 0$, 过程处于平衡状态

$\Delta G > 0$ 或 $\Delta H - T\Delta S > 0$, 过程非自发

3. 吉布斯公式的应用

根据 $\Delta_r H$ 和 $\Delta_r S$ 的数值符号不同, 考虑温度对化学反应方向的影响时, 通常有表 1-1 所示的 4 种情况。

表中类型(2) 反应的 $\Delta_r H < 0, \Delta_r S < 0$, 则有

$$T < \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$$

即这类反应进行所必需的最高温度必须低于反应的 $\Delta_r H / \Delta_r S$ 值。

表中类型(3) 反应的 $\Delta_r H > 0, \Delta_r S > 0$, 则有

$$T > \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$$

即反应所必需的最低温度必须大于反应的 $\Delta_r H / \Delta_r S$ 值。

表 1-1

类型	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G(T) = \Delta_r H - T\Delta_r S$	反应情况
(1)	—	+	永远是 —	任何温度下均自发进行
(2)	—	—	低温是 —	低温 $\left(T < \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}\right)$ 时自发进行
(3)	+	+	高温是 —	高温 $\left(T > \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}\right)$ 时自发进行
(4)	+	—	永远是 +	任何温度下均不自发进行

$\Delta G = 0$ 时的温度,即为化学反应达到平衡时的温度,也叫做转向温度

$$T_{\text{转}} = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$$

4. 标准摩尔吉布斯函数变

在标准状态和恒温条件下,对于每单位反应进度变化(即 $\Delta \xi = 1 \text{ mol}$) 的某反应的吉布斯函数变,就称为该反应的标准摩尔吉布斯函数变,用符号 $\Delta_r G_m^\ominus$ 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其定义式为

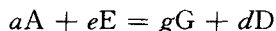
$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G^\ominus / \Delta \xi$$

5. 标准生成吉布斯函数变

在一定温度和标准状态下,由稳定单质生成 1 mol 某物质的吉布斯函数变,称为该物质的标准生成吉布斯函数变,用符号 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据定义知,稳定单质的 $\Delta_f G_m^\ominus(T) = 0$ 。

6. 化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算

对于反应



有关系式

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= [g\Delta_f G_m^\ominus(\text{G}) + d\Delta_f G_m^\ominus(\text{D})] - \\ &[a\Delta_f G_m^\ominus(\text{A}) + e\Delta_f G_m^\ominus(\text{E})] = \\ &\sum \nu(\text{产物})\Delta_f G_m^\ominus(\text{产物}) - \\ &\sum |\nu(\text{反应物})|\Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物})\end{aligned}$$

(十四) 标准平衡常数

1. 标准平衡常数的定义

$$K^\ominus(T) = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT}\right]$$

或写成

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

式中 $K^\ominus$ 称为标准平衡常数, 是一个决定反应限度的无量纲的量, 仅仅是温度的函数。该式对封闭体系中任一化学反应均适用。

2. 温度对 $K^\ominus$ 的影响 —— 范特荷夫等压方程

所有反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ 都是温度的函数, $K^\ominus$ 随温度变化的关系由范特荷夫等压方程来描述

$$\text{微分式} \quad \frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

对吸热反应, 升温使 $K^\ominus$ 增大; 对放热反应, 升温使 $K^\ominus$ 减小。

若温度变化不大, $\Delta_r H_m^\ominus$ 可视作常数, 将上式作不定积分和定积分, 可分别得

$$\ln K^\ominus(T) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + B$$

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(十五) 道尔顿分压定律

1. 道尔顿分压定律: 气体混合物的总压等于各组分气体的分压之和; 而各组分气体的分压力则等于它单独占有与混合气体相

同的体积时所产生的压力。其数学表达式为

$$p = p_A + p_B + p_C + \cdots$$

式中, p 表示混合气体的总压力, p_A, p_B, p_C 分别表示气体组分 A, B, C 的分压力。

根据气体状态方程式有

$$p_A = \frac{n_A}{V}RT \quad p_B = \frac{n_B}{V}RT \quad p_C = \frac{n_C}{V}RT$$

2. 分压与总压的关系

在同温、同容积下, 组分气体 A 的分压(p_A) 与混合气体总压力(p) 之比, 等于其相应的物质的量之比, 即

$$\frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n}$$

或

$$p_A = \frac{n_A}{n} \cdot p = x_A p$$

式中 n_A/n 称为气体组分 A 的物质的量分数(简称摩尔分数), 常用 x_A 表示。

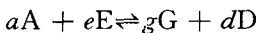
(十六) 热力学等温方程

1. 热力学等温方程

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q = \\ &- RT \ln K^\ominus + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K} \end{aligned}$$

式中 Q 称为反应商。

对于气体反应



$$Q = \frac{(p'_G/p^\ominus)^g (p'_D/p^\ominus)^d}{(p'_A/p^\ominus)^a (p'_E/p^\ominus)^e} = \prod_B (p'_B/p^\ominus)^{\nu_B}$$

式中 $p'_B/p^\ominus$ 为任意状态时任一气体物质 B 的分压与标准态压力之