



# 化学热力学初步



## 普通化学A（上）考试安排

- 时间：2019年1月10日（周四）  
上午 8:30—10:30
- 地点：H4204, H4206  
（现场查看座位安排）
- 答疑地点：袁成英楼208室  
（1月9日9:00-17:00）  
袁成英楼229室  
（1月9日14:00-16:30）



# 化学热力学初步



## 《普通化学A》上

### 第一章 物质的聚集状态

(气体、液体、溶液、固体)

### 第二章 原子的电子结构

### 第三章 化学键和分子结构

### 第四章 化学热力学初步



# 化学热力学初步



## 第一章 物质的聚集状态

- 气体，理想气体方程，实际气体方程

理想气体分压定律： $P_A V_{\text{总}} = n_A RT$ ,  $P_i = x_i P_{\text{总}}$

- 相变，相平衡，临界状态，饱和蒸气压，相图，相律

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{T_{\text{相变}} \Delta V_m}$$

$$\log \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- 溶液，各种浓度的计算，溶解度原理、规律、影响因素，亨利定律，稀溶液4个依数性的概念，非电解质稀溶液依数性的计算，离子溶液的概念，理想双液系的计算
- 晶体，晶胞、密堆积、正负离子半径比及**NaCl**、**CsCl**、**ZnS**型离子晶体计算（**7**个晶系，**14**种布拉维晶格，晶胞结构，配位数，密堆积形式，正离子占据的空隙类型等），金属、离子、共价、分子晶体的特性



# 原子的电子结构



## 第二章 原子的电子结构

- 1、熟悉四个量子数对核外电子运动状态的描述，熟悉s、p、d原子轨道角函数部分的形状、符号和伸展方向以及电子云角度分布图，了解节面的含义和数目。
- 2、掌握原子核外电子排布的一般规律及其与元素周期表的联系，根据原子序数判断所属周期和族，判断原子或离子的顺磁性。
- 3、会从原子半径、电子层结构和有效核电荷（有效核电荷的计算）来了解元素一些性质（原子半径、离子半径、电离能、电子亲和能、电负性、元素的氧化数、元素的金属性和非金属性）的周期性变化规律。



# 化学热力学初步



## 第三章 化学键和分子结构

### 一、化学键

#### 1 共价键

(1)极性键：偶极距、极性分子、非极性分子

(2)非极性键

(3)配位键

2 离子键：晶格能的计算

3 金属键

### 二、共价键理论

1 价键理论（杂化轨道理论）

2 分子构型 (价层电子对互斥理论)

3 分子轨道理论：能级图、轨道式、顺磁性、键级、键长、键能

### 三、分子间作用力和氢键：对物质物理性质的影响

1 分子间作用力

2 氢键







# 化学热力学初步



## 第四章 化学热力学初步

### 1. 反应热力学:

**a.**阐明许多物理和化学现象; **b.**分析和预测化学变化的自发性。

### 2. 四种热力学函数 $U$ , $H$ , $S$ , 它们之间的相互关系:

$$H = U + PV \quad \text{或} \quad \Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

**3.**  $U$ ,  $H$ ,  $S$  都是状态函数, 且均为容量性质.  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  由最终状态和起始状态决定, 而与变化路径无关, 可以用热力学定律进行间接计算。

**4.** 书写热力学方程式要注明物态、温度及反应计量系数, 盖斯定律。

**5.** 焓定义为  $H = U + PV$ , 绝对值无法直接测定. 但体系的焓变  $\Delta H$  可由等压反应热直接测定.  $\Delta H$  计算①热化学定律, ②标准生成焓  $\Delta_f H_m^\theta(T)$ , ③键焓  $B.E$  估算。

**6.**  $\Delta U$  可由等容反应热直接测定, 但大多数化学反应在等压下进行, 所以  $\Delta H$  比  $\Delta U$  更实用. 许多化学反应的  $\Delta H$  值与  $\Delta U$  值差别很小。

**7.** 熵  $S$  是体系混乱度或离散度的量度, 有绝对值, 也可经过实验数据而求出。

**8.**  $\Delta S_{\text{孤}}$  用于判别化学反应的自发方向。



## 复习方法：

- 学习各章小结，掌握要点
- 复习课程**PPT**，消除疑点
- 检查作业，修正错误，克服难点



## 习题例解 (仅供本班同学参考)

### 一、选择题

1. 已知 $\text{UF}_6$ 和 $\text{H}_2$ 的相对分子量分别为352和2，在一定的温度和压强条件下（可以近似看作理想气体）， $\text{UF}_6$ 气体的密度是 $\text{H}_2$ 的多少倍（ ）。

A. 1      B. 176      C. 352      D. 2

$$PV=nRT=(m/MW)RT, \quad (\text{B})$$

$$PMW/(RT) = m/V = \rho,$$

$$\rho_1 / \rho_2 = MW_1 / MW_2$$





# 化学热力学初步



2. 已知反应  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  在298 K时  $\Delta H_{298} = -1166 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则298 K时该反应的 $\Delta U_{298}$ 等于: ( )

A.  $-1178.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

B.  $-1166 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C.  $-1153.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

D.  $-1168.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(C)

$$H = U + PV$$

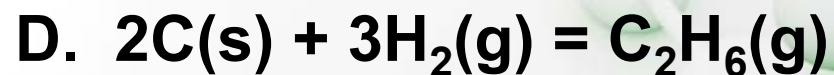
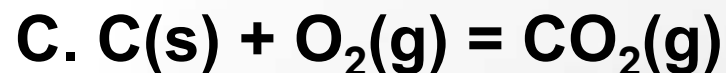
$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - \Delta n_g RT = -1166.0 - (4 - 9) \\ &\times 8.31 \times 298 \times 10^{-3} = -1153.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



# 化学热力学初步



3. 下列反应中 $\Delta H$ 与 $\Delta U$ 相差最大的是: ( )



( D )

比较  $\Delta n_g$  的相对大小



# 化学热力学初步



4. 反应  $2\text{A}_2(\text{s}) + 5\text{B}_2(\text{g}) = 2\text{A}_2\text{B}_5(\text{g})$  在298 K时的内能变化 $\Delta U = 63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则298 K时该反应的 $\Delta H$ 最接近于 ( )。

A.  $51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

B.  $-7370 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C.  $56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

D.  $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

( **C** )

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta nRT \\ &= 63 + (-3) \times 8.31 \times 298/1000 \\ &= 55.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

注意: R的选择和单位



# 化学热力学初步



5. 已知铝的相对原子量为27，反应： $2\text{Al(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} = 2\text{Fe(s)} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$  的  $\Delta H^\ominus = -851.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，36.0克Al与过量  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  反应释放的热量为（ ）。

A. 568 kJ    B. 639 kJ    C.  $1.14 \times 10^3 \text{ kJ}$     D.  $1.27 \times 10^3 \text{ kJ}$

( A )

$$Q = [(36.0/27)/2] \times (-851.4) = -567.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

注意：方程式中的反应物系数；如题目中没有“**释放**”，则需要考虑符号，放热为“-”，吸热为“+”



# 化学热力学初步



6. 下列元素中第一电子亲和能最大的是（ ）。

A. Be      B. B      C. C      D. N

( C )

电子亲和能的定义

Cl原子的第一电子亲和能最大

半充满时比相邻元素的第一电子亲和能小



# 化学热力学初步



7. 下列元素中第二电离能最大的是（ ）。

A. Na      B. Mg      C. Al      D. Si

( A )

电离能的定义

根据**Slater**规则估算，例如：

**Na**的第二电离能 =  $8 E(2s^2 2p^6) - 7 E(2s^2 2p^5) = [8 \times (11 - 2 \times 0.85 - 7 \times 0.35)^2 - 7 \times (11 - 2 \times 0.85 - 6 \times 0.35)^2] / (2 \times 2^2) = 1.56$   
a.u. = 42.5 eV = 4103 kJ/mol (实验值: 4562 kJ/mol)





# 化学热力学初步



8. 马德隆 (Madelung) 常数常用于 ( ) 。

A. 液体中的共价分子 B. 气体中的共价分子

C. 金属晶体

D. 离子晶体

( **D** )

$$U = - \frac{Z_+ Z_- A N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

n为波恩指数(大于1), 和离子的电子构型有关

离子的构型

波恩指数 n

A为马德隆常数, 与晶体中原子  
空间排列有关

**CsCl型晶体 A = 1.76267**

**NaCl型晶体 A = 1.74756**

**ZnS型晶体 A = 1.63806**

He, Li<sup>+</sup> 5

Ne, Na<sup>+</sup> 7

Ar, Cu<sup>+</sup> 9

Kr, Ag<sup>+</sup> 10

Xe, Au<sup>+</sup> 12



# 化学热力学初步



9. 在25°C、101.3 kPa时，CO<sub>2</sub>在水中的溶解度为1.75 L·kg<sup>-1</sup>。

若在相同温度下CO<sub>2</sub>的压力增加到202.6 kPa，则CO<sub>2</sub>的溶解度为（ ）。

A. 1.75 L·kg<sup>-1</sup> B. 3.50 L·kg<sup>-1</sup> C. 0.875 L·kg<sup>-1</sup> D. 5.25 L·kg<sup>-1</sup>  
( A )

Henry定律:

$$\frac{P}{b} = K_{H,b}$$

$$P_{\text{气}} / [(P_{\text{气}} V_{\text{气}} / RT) / m_{\text{液}}] = K_{H,b}$$

$$V_{\text{气}} / m_{\text{液}} = RT / K_{H,b}$$

$$V_{\text{气}1} = V_{\text{气}2}$$

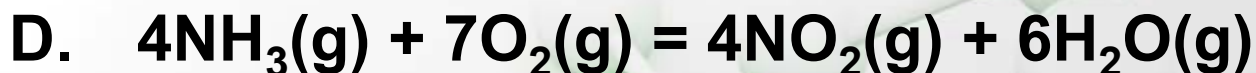
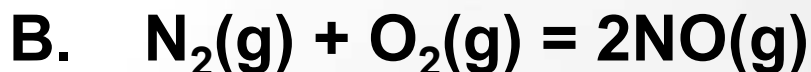
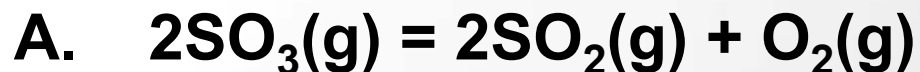
$$n_{\text{气}2} = 2n_{\text{气}1}$$



# 化学热力学初步



10. 相同反应温度下，哪一个反应的 $\Delta H$ 和 $\Delta U$ 相差最大  
( )。



(C)

内能、焓、焓变

热力学第一定律:  $\Delta U = q + W$

$$H = U + PV \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

涉及固体、液体的反应:  $\Delta(PV) \approx 0$ ,  $\Delta H \approx \Delta U$

涉及气体的反应:  $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$



# 化学热力学初步



11. 1摩尔下列物质中熵值最大的是（ ）。

A.  $\text{Cl}_2(\text{g})$     B.  $\text{I}_2(\text{g})$     C.  $\text{F}_2(\text{g})$     D.  $\text{Br}_2(\text{g})$

( **B** )

分子量 大，原子数多，熵大

温度高熵大，压强高熵小

[影响物质熵值大小的因素: 温度、压力、分子量、同系物、对称性、聚集状态等]



# 化学热力学初步



12. 已知90°C时，水的饱和蒸气压为 70.1 kPa。在90°C 和 70.1 kPa 时， $\text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}_2\text{O}(g)$  相变过程的 ( )。

A.  $\Delta H = 0$

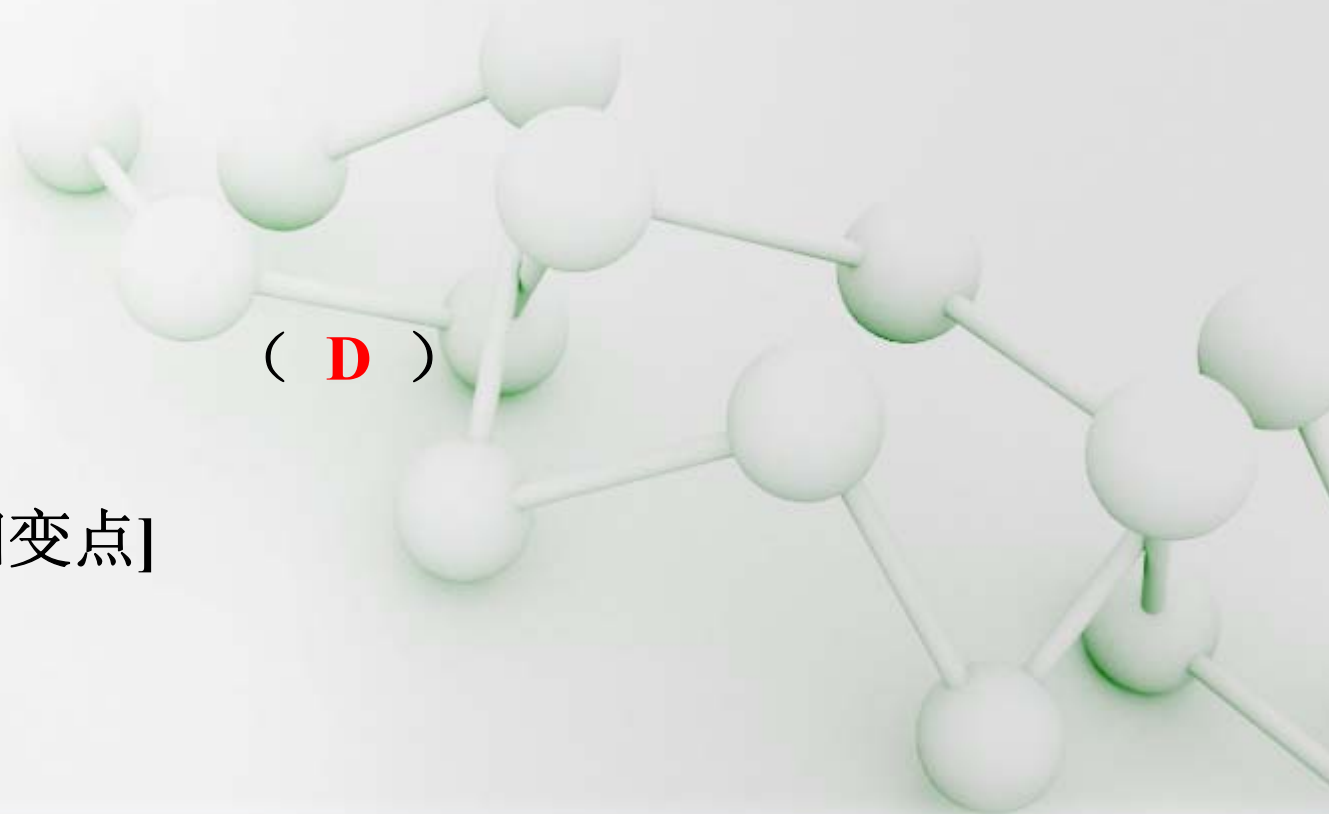
B.  $\Delta S = 0$

C.  $\Delta H = \Delta U$

D.  $\Delta H = T \times \Delta S$

( **D** )

[熵变, 热温商, 相变点]





# 化学热力学初步



13. 在298 K下， $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准生成焓 $\Delta H^\theta_f(\text{CO}_2, \text{g})$ 等于（ ）。

A.  $\Delta H^\theta_c(\text{石墨})$

B.  $\Delta H^\theta_c(\text{CO}, \text{g})$

C.  $\Delta H^\theta_c(\text{O}_2, \text{g})$

D.  $\Delta H^\theta_c(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$

(A)

标准状态：101.325 kPa (298.15 K)

标准生成焓：标准条件下由稳定单质生成1 mol化合物的焓变  
(最稳定单质的生成焓为零)

燃烧焓：1 mol物质在氧气中完全燃烧生成稳定产物的焓变

$\Delta H^\theta_f(\text{CO}_2, \text{g})$  及  $\Delta H^\theta_c(\text{石墨})$  均对应： $\text{C}(\text{s}, \text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$





# 化学热力学初步

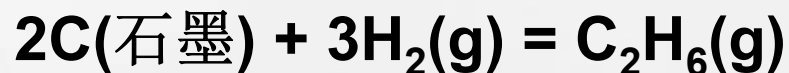
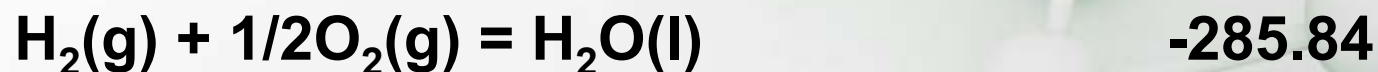
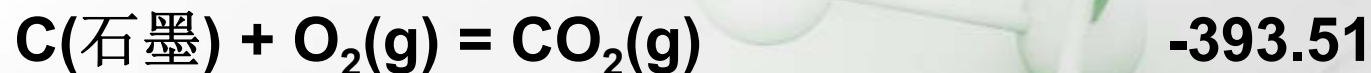


14. 已知C(石墨)、 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准燃烧焓分别为-393.51、-285.84和-1559.83  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准生成焓 $\Delta H_f^\ominus$ 为（ ）。

- A. -84.71  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       B. 84.71  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
C. -880.48  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       D. 880.48  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(A)

燃烧焓和生成焓的定义



$$\Delta H_f^\ominus = 2 \times (-393.51) + 3 \times (-285.84) - (-1559.83) = 84.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



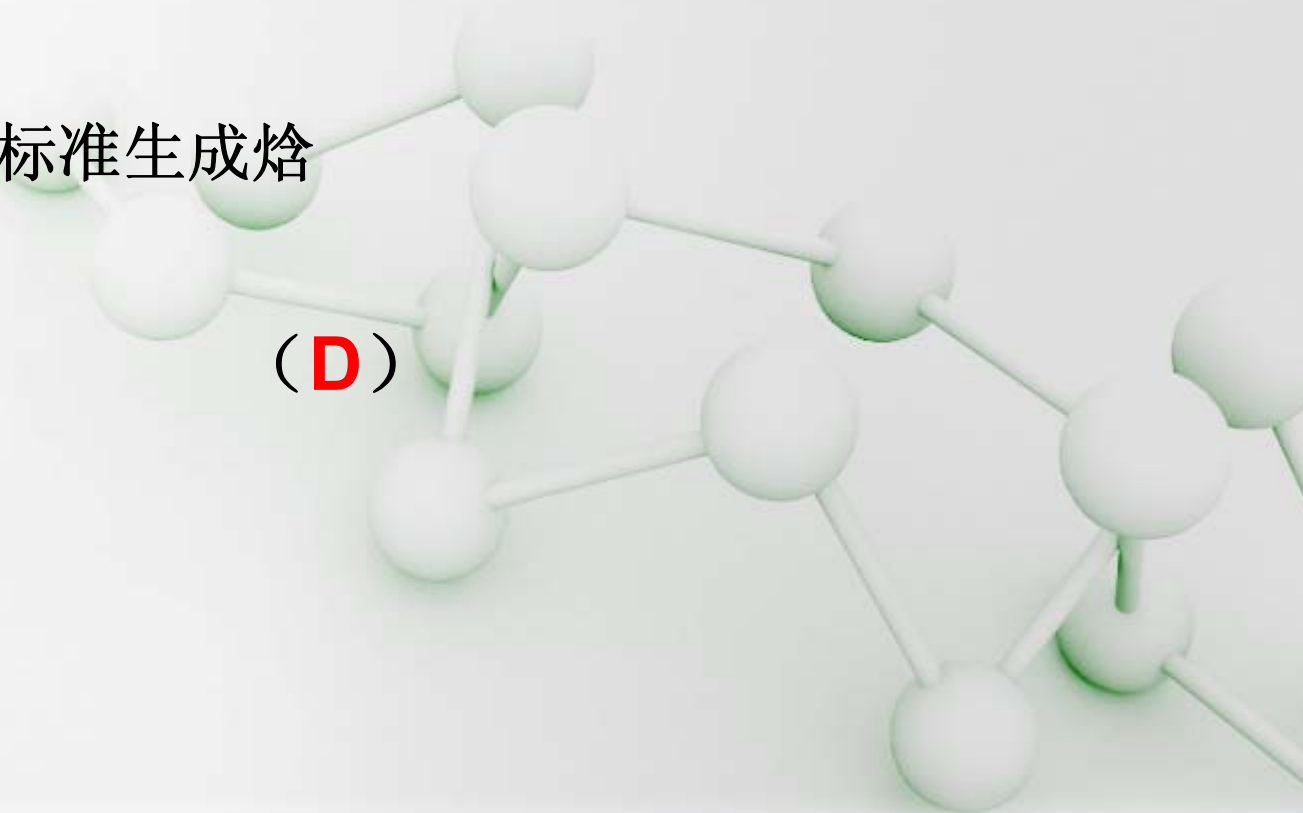
# 化学热力学初步



15. 已知反应  $\text{CO(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} = \text{CO}_2\text{(g)}$  的  $\Delta H^\ominus$ , 下列说法中哪个是**不**正确的 ( )。

- A.  $\Delta H^\ominus$  与  $\Delta U^\ominus$  的数值不等
- B.  $\Delta H^\ominus$  是  $\text{CO(g)}$  的燃烧焓
- C.  $\Delta H^\ominus$  是负值
- D.  $\Delta H^\ominus$  是  $\text{CO}_2\text{(g)}$  的标准生成焓

(D)





# 化学热力学初步



16. 在一个绝热的钢壁容器中发生一个化学反应，使体系的温度从 $T_1 \rightarrow T_2$ ，压力从 $P_1 \rightarrow P_2$ ，则（ ）。

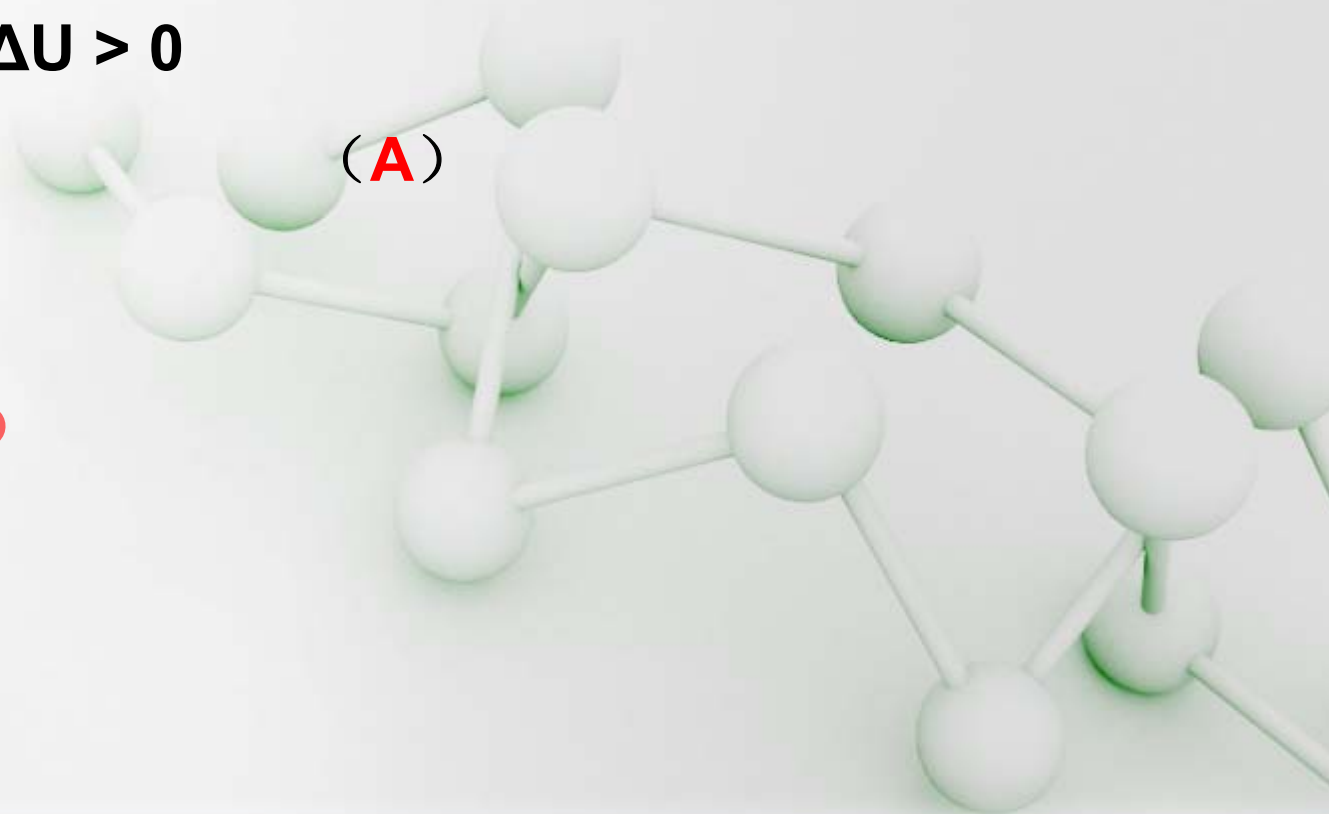
- A.  $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$
- B.  $Q > 0, W > 0, \Delta U > 0$
- C.  $Q = 0, W > 0, \Delta U < 0$
- D.  $Q > 0, W = 0, \Delta U > 0$

(A)

绝热  $Q = 0$

定容  $W = 0$

$$\Delta U = Q + W$$





# 化学热力学初步



17. 若某体系所吸收的热量，全部用于体系的内能增加，则所需的条件是（ ）。

1) 封闭体系    2) 不做体积功和其它功    3) 恒压    4) 恒温

A. 2和4    B. 1和3    C. 1和4    D. 1和2

**(D)**

封闭体系

根据热力学第一定律： $\Delta U = Q + W$ ，当 $\Delta U = Q$ ，则 $W = 0$



# 化学热力学初步



18. 下列关于原子电子结构的表述中错误的是（ ）。

- A. 原子中的电子运动没有确定的运动轨迹；
- B. 电子波函数的平方表示电子在空间某一点处的电子几率密度；
- C. 电子波函数的空间外形被称为电子云；
- D. 原子中一个电子的行为可以用 $n$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $m_s$ 四个量子数完全描述。

(C)

波函数、径函数、角函数、波函数的平方、节面、能级（类氢原子）、原子轨道、斯莱特规则

电子云:几率密度空间分布的形象描述(形状及疏密程度)

量子数: 主量子数、角量子数、磁量子数、自旋量子数



# 化学热力学初步



19. 下列分子中，非极性分子是（ ）。

- A.  $\text{PH}_3$  B.  $\text{SO}_3$   
C.  $\text{H}_2\text{S}$  D.  $\text{SF}_4$

(B)

电负性、极性键、极性分子、非极性分子、偶极矩、价电子对互斥理论、电子对排布、分子几何构型、键长、键角、孤对电子、配原子、中心原子

$\text{PH}_3$  三角锥

$\text{SO}_3$  三角形

$\text{H}_2\text{S}$  角形

$\text{SF}_4$  翘翘板形

20. 下列分子中，键角 $\angle\text{XPX}$ 最小的是（ ）。

- A.  $\text{PF}_3$  B.  $\text{PCl}_3$   
C.  $\text{PBr}_3$  D.  $\text{PI}_3$

(A)





21. 在石墨晶体中碳原子层与碳原子层之间的相互作用力为（ ）。

A. 配位键 B. 共价键 C. 双键 D. 范德华力

(D)

化学键：共价键、配位共价键、单键、双键、三键、 $\sigma$  键、 $\pi$  键、配位键、离子键、金属键。

弱相互作用：氢键、范德华力（取向力、诱导力、色散力）



# 化学热力学初步



22. 一蔗糖水溶液在1 atm下于-0.56°C结冰，该水溶液的密度近似为1 g·cm<sup>-3</sup>，水的K<sub>f</sub> = 1.86 K·Kg·mol<sup>-1</sup>，该溶液37°C时的渗透压为（ ）。

A. 7.36 atm    B. 6.74 atm    C. 7.66 atm    D. 9.21 atm

(C)

稀溶液依数性、蒸气压下降、凝固点下降、沸点升高、渗透压、K<sub>f</sub>、K<sub>b</sub>、 $\pi = CRT$ 、摩尔分数、质量摩尔浓度、体积摩尔浓度

$$\Delta T_f = K_f \times b, b = \Delta T_f / K_f = 0.56 / 1.86$$

稀的水溶液：b = C,  $\pi = CRT = 0.56 \times 0.08206 \times (273.15 + 37) / 1.86 = 7.66 \text{ atm}$



# 化学热力学初步



**23.** 下列哪组数值分别代表元素周期表中第四、六周期中元素的个数 ( )。

**A. 18、18    B. 8、18    C. 18、32    D. 18、36**

(**C**)

电子排布规律、原子序数、周期、族、元素个数、电子排布式、电子运动状态、轨道及轨道数、电子数（包括假想元素）：**s(2)、p(6)、d(10)、f(14)、g(18)、h(22)、...**



# 化学热力学初步



24. 具有下列哪种基态电子构型的原子的第一电离能最大 ( )。

A.  $[\text{He}]2s^22p^3$

B.  $[\text{He}]2s^22p^4$

C.  $[\text{He}]2s^22p^2$

D.  $[\text{Ne}]3s^23p^3$

(A)

原子结构参数的周期性：原子半径、离子半径、电离能、电子亲和能、电负性等同周期、同族中的变化规律；镧系收缩、钪系收缩、d轨道全充满、稀有气体、周期反常性：s-p



# 化学热力学初步



25. 氯化钠晶胞中，与每个 $\text{Na}^+$ 最邻近的几个 $\text{Cl}^-$ 所组成的空间构型为（ ）。

A. 正方形 B. 正四面体 C. 正八面体 D. 立方体

(C)

晶体、非晶体、七个晶系(立方、四方、正交、菱形、六方、单斜、三斜)、14种晶格、晶胞、晶胞参数( $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ )；金属晶体、六方密堆积、立方密堆积、体心立方、简单立方；1:1型离子晶体、正负离子半径比、 $r_+/r_- = 0.225 \sim 0.414$ 、立方-ZnS型、 $r_+/r_- = 0.414 \sim 0.732$ 、NaCl型、 $r_+/r_- = 0.732 \sim 1.000$ 、CsCl型、配位数、配位构型、离子半径、密度计算、阿伏伽德罗常数



# 化学热力学初步



26. 将氢原子1s轨道的电子移到无穷远处需要 $2.18 \times 10^{-18}\text{J}$ ，当氢原子的1个电子由  $n = 4$  的轨道跃迁到  $n = 2$  的轨道时，发射出的能量为 ( )。

A.  $2.62 \times 10^{-17}\text{J}$

B.  $4.36 \times 10^{-18}\text{J}$

C.  $4.09 \times 10^{-19}\text{J}$

D.  $5.45 \times 10^{-19}\text{J}$

(C)

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} E_h$$

$$n=1 \rightarrow n=\infty, \Delta E = (E_h/2) = 2.18 \times 10^{-18}\text{J}$$

$$n=4 \rightarrow n=2, \Delta E = (E_h/2)(1/2^2 - 1/4^2) = 4.09 \times 10^{-19}\text{J}$$

能量与波长、波数、频率的换算





# 化学热力学初步



27. 量子力学中所说的原子轨道是指 ( ) 。

- A.  $\Psi_{n,l,m,m_s}$
- B.  $\Psi_{n,l,m}$
- C. 电子云形状
- D. 几率密度

(B)

薛定谔方程求解中引入三个量子数  $n, l, m$   
精细分裂中定义自旋量子数  $m_s$



# 化学热力学初步



28. 多电子原子的同一原子轨道随着原子序数的增加 ( )。

- A. 轨道能量逐渐降低, 但能级顺序不变
- B. 轨道能量基本不变, 但能级顺序改变
- C. 轨道能量逐渐增加, 能级顺序不变
- D. 轨道能量逐渐降低, 能级顺序也可能改变

(D)

有效核电荷增加, 同一原子轨道能级降低, 能级顺序与核电荷数有关



# 化学热力学初步



29. 若键轴为Z轴，下列原子轨道重叠不能形成 $\sigma$ 键的是（ ）。

A. s-s

B. s- $p_z$

C.  $p_z$ - $p_z$

D.  $p_x$ - $p_x$

(D)

$\sigma$ 键和 $\pi$ 键的成键和反键轨道，键轴，节面，分子轨道的成键原则：对称性匹配，能量匹配，最大重叠



# 化学热力学初步

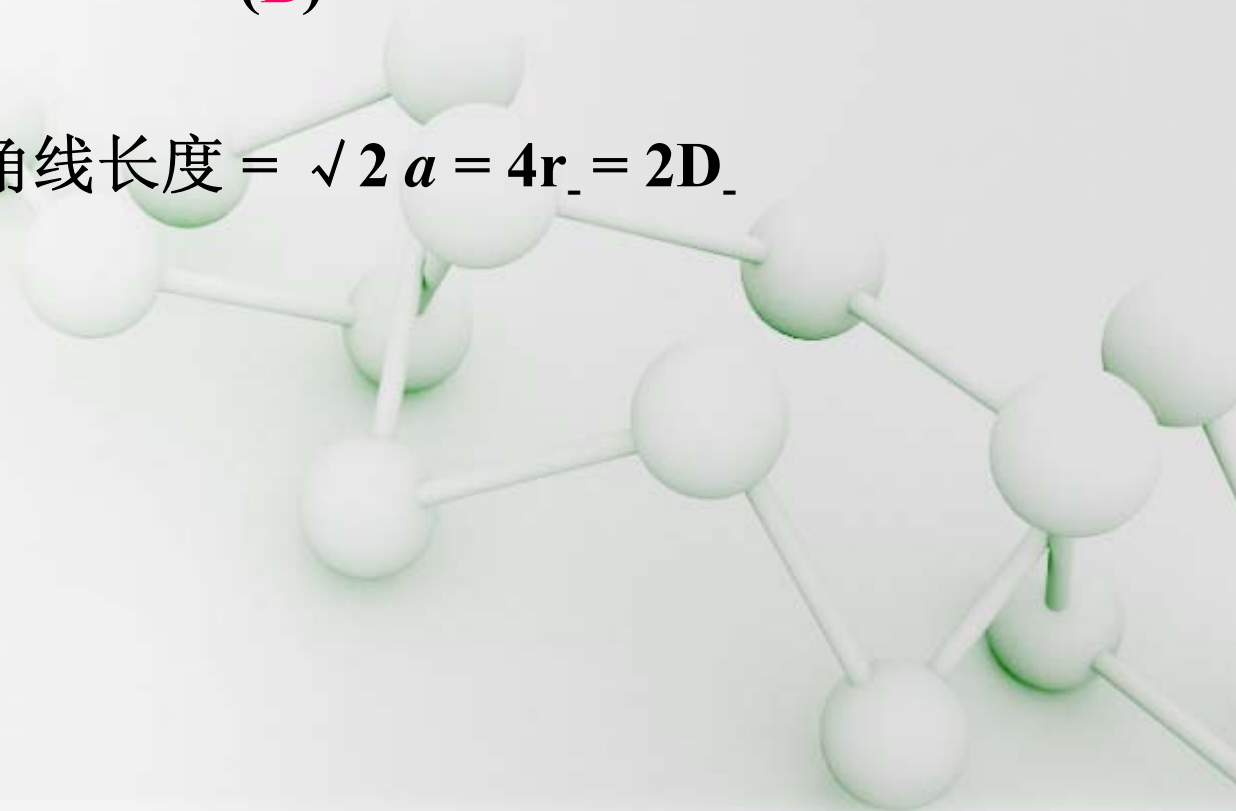


- 30. LiCl晶体（NaCl型结构）的晶胞边长为 $a$ ，假定相邻的阴离子之间接触，则 $\text{Cl}^-$ 的直径为（ ）。

A.  $\sqrt{2}a$       B.  $\sqrt{2}/2a$       C.  $1/2a$       D.  $\sqrt{2}/4a$

(B)

晶胞参数，面心对角线长度 =  $\sqrt{2}a = 4r_- = 2D_-$





# 化学热力学初步



## 二、填空题

1. 某体系对环境做功100 J，体系内能下降了10 J，则体系从环境吸热90 J。

[环境、体系、内能、功、热、热力学第一定律]

2. MgO属于NaCl型离子晶体，该晶体中正负离子的配位数相同，均为6，其正、负离子半径比  $r_+/r_-$  的可能范围是0.414-0.732。

3.  $\text{CH}_4$  ( $T_c = -82.1^\circ\text{C}$ )、 $\text{SiF}_4$  ( $T_c = -14.1^\circ\text{C}$ )、 $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $T_c = 9.9^\circ\text{C}$ )和 $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $T_c = 35.5^\circ\text{C}$ )四种气体中哪一种气体不被称为“永久气体”？ $\text{C}_2\text{H}_2$ 。

[临界点、临界温度、室温、永久气体、气体液化]



# 化学热力学初步



4. 相同外压下,  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的下列水溶液中:  $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ 、 $\text{NaCl}(\text{aq})$ 、 $\text{HF}(\text{aq})$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ , 哪一种溶液的凝固点最低?

$\text{CaCl}_2(\text{aq})$

$[\Delta T_f = i \times K_f \times b_{\text{质}}$ 、范特霍夫因子、稀的水溶液  $b_{\text{质}} \approx C_{\text{质}}$ ]

5. 将 92.5 克  $\text{MgCl}_2$  用水溶解并稀释至  $0.200 \text{ dm}^3$ , 测得该溶液的密度为  $1.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 已知  $\text{MgCl}_2$  的摩尔质量为  $95.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该溶液的质量摩尔浓度为  $6.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$b = \frac{\frac{92.5}{95.2}}{\frac{1.27 \times 200 - 92.5}{1000}} = 6.02 \left( \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \right)$$

注意质量摩尔浓度的分母是溶剂的质量





# 化学热力学初步



6. 已知反应:  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $\Delta H^\ominus = -1323 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 液态水的标准蒸发焓  $\Delta H^\ominus_{\text{vap}} = 44.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。乙烯的标准燃烧焓  $\Delta H^\ominus_{\text{c}}$  为 **-1411 kJ·mol<sup>-1</sup>**。



$$\Delta H^\ominus_1 = -1323 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$(3) = (1) - (2) \times 2,$$

$$\begin{aligned} \text{所以, } \Delta H^\ominus_{\text{c}} &= \Delta H^\ominus_3 = \Delta H^\ominus_1 - 2 \times \Delta H^\ominus_2 \\ &= -1323 - 2 \times 44.0 = -1411 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



# 化学热力学初步



7. 已知20°C甲醇的饱和蒸气压为11.83 kPa，乙醇的饱和蒸气压为5.93 kPa。等摩尔的甲醇和乙醇混合溶液的蒸气压为 **8.88 kPa**，蒸气中甲醇的摩尔分数为 **0.666**。

$$\begin{aligned} P_{\text{总}} &= P_{\text{甲醇(g)}} + P_{\text{乙醇(g)}} = P_{\text{o甲醇}} \times x_{\text{甲醇(l)}} + P_{\text{o乙醇}} \times x_{\text{乙醇(l)}} \\ &= 11.83 \times 0.5 + 5.93 \times 0.5 = 8.88 \text{ (kPa)} \end{aligned}$$

$$x_{\text{甲醇(g)}} = P_{\text{甲醇(g)}} / P_{\text{总}} = 11.83 \times 0.5 / 8.88 = 0.666$$

8. 已知甲醇的饱和蒸气压为11.83 kPa，乙醇的饱和蒸气压为5.93 kPa。20°C时，将1atm下的干燥N<sub>2</sub>气连续且缓慢通入甲醇-乙醇混合溶液中，将等物质的量的甲醇蒸气和乙醇蒸气引入反应器，在催化条件下生成甲乙醚，则混合溶液中甲醇的摩尔分数为 **0.334**。当通入N<sub>2</sub>的流速为10mL/min时，若要求液相组成始终不变，需控制甲醇的滴加速度为  **$1.76 \times 10^{-5}$  mol/min**、乙醇的滴加速度为  **$1.76 \times 10^{-5}$  mol/min**



# 化学热力学初步



9. 多电子原子中原子轨道的能量由  $n$  和  $l$  量子数决定。

10. 联氨  $\text{N}_2\text{H}_4$  是一种极性分子，该分子中 N 原子采用的杂化轨道类型为  $\text{sp}^3$  杂化。

[杂化轨道、等性杂化、不等性杂化]

11.  $4d$  轨道有 1 个径节面和 2 个角节面。

[径节面数 =  $n - l - 1$ , 角节面数 =  $l$ , 总节面数 =  $n - 1$ ]

12. 用 Slater 规则计算钾原子的  $2s$  轨道电子的屏蔽常数  $\sigma =$  4.15 .

核电荷数、有效核电荷、屏蔽常数、轨道能级



# 化学热力学初步



13. 2 mol理想气体在400 K从50 kPa等温可逆地压缩到100 kPa，该过程中环境对气体所作的功为\_\_\_\_\_J。

$$W = - \int P dV = -nRT \ln(P_1/P_2) = 4610 \text{ J}$$

理想气体状态方程式

等温条件

14. 原子轨道线性组合形成分子轨道时必须服从三个原则：

能量匹配原则、对称性匹配原则和最大重叠原则。

15. KCl和KI中共价键成分较小的是\_\_\_\_\_。介于晶体和非晶体之间的一种固体被称为\_\_\_\_\_。

KCl 准晶体



# 化学热力学初步



16. 已知25°C时He在水中的Henry常数为 $3.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ，当He压强为3 atm时，He在水中的体积摩尔浓度为 $1.11 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，若用单位体积溶剂内所溶解的气体体积来表示，则为 $9.05 \times 10^{-3} \text{ L}$ ；当He压强为30 atm时，He在水中的体积摩尔浓度为 $1.11 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，其单位体积溶剂内所溶解的气体体积为 $9.05 \times 10^{-3} \text{ L}$ 。

亨利定理  $C = 3.7 \times 10^{-4} \times 3 = 1.11 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

单位体积溶剂中溶解 $1.11 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，3 atm下的气体体积： $PV =$

$nRT$ ,  $V_1 = 1.11 \times 10^{-3} \times 0.08206 \times 298.15/3 = 9.05 \times 10^{-3} \text{ L}$

$V_2 = 1.11 \times 10^{-2} \times 0.08206 \times 298.15/30 = 9.05 \times 10^{-3} \text{ L}$





# 化学热力学初步



17. 金属钙属立方晶系，晶胞边长为**509 pm**，其空间利用率为**74%**。

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4}{a^3} \times 100\% = \frac{\frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3 \times 4}{a^3} \times 100\% = 74\%$$

金属晶体、离子晶体（如已知**S<sup>2-</sup>**和**Zn<sup>2+</sup>**离子半径，计算空间利用率）、分子晶体、原子晶体均可计算空间利用率

18. BCl<sub>3</sub>分子与SO<sub>2</sub>分子之间存在的范德华力为诱导力（或德拜力）和色散力（或伦敦力）。

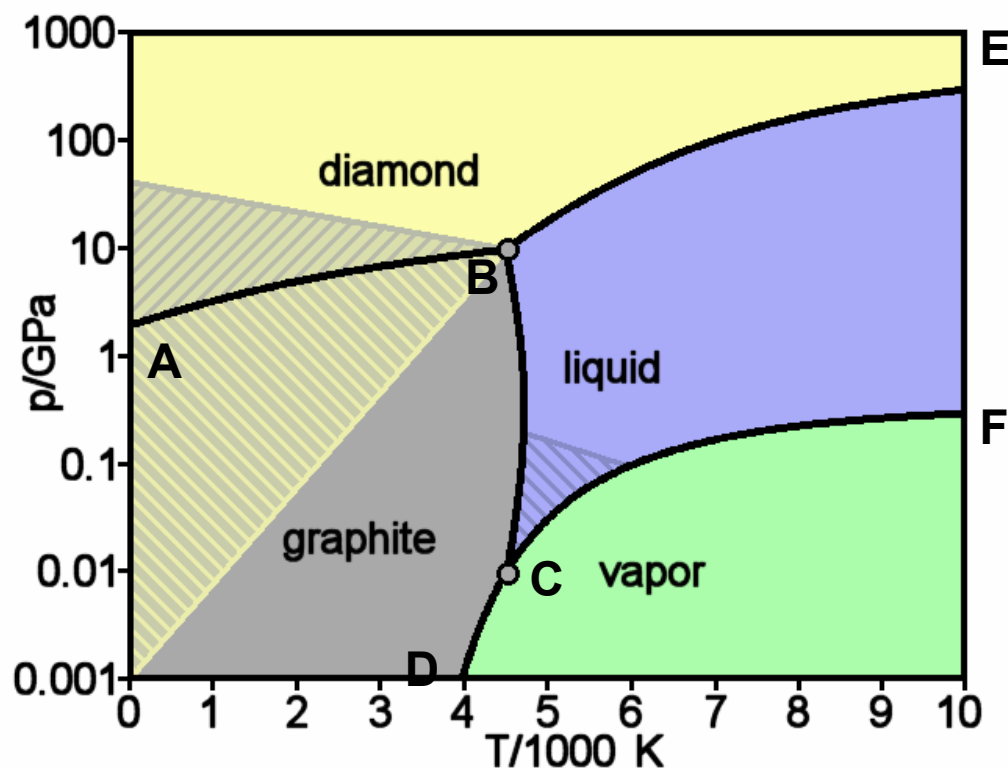
取向力（刻松力）





## 三、问答题

## 碳的相图



A. 升高; B. 升华; C. 石墨、金刚石、液碳三相点, 自由度为零; D. AB线  $dp/dT > 0$ , 根据克拉佩龙方程  $\Delta H/[T(V_{m\text{金}} - V_{m\text{石}})] > 0$ ,  $\rho_{\text{金}} > \rho_{\text{石}}$ ,  $V_{m\text{金}} < V_{m\text{石}}$ ,  $\Delta H < 0$ , 放热反应

1. 根据碳的相图, 回答下列问题。

A. 金刚石的凝固点随压强增大是升高还是降低?

B. 外压为0.005 GPa时, 温度从1000 K升高到5000 K, 发生了什么相变?

C. 论述B点的意义。

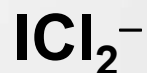
D. 已知金刚石的密度比石墨的密度大, 2000 K时, 石墨转变成金刚石时是吸热反应还是放热反应?



# 化学热力学初步



2. 根据价层电子对排斥 (**VSEPR**) 模型, 写出下列各分子或分子离子的空间结构和中心原子的杂化方式。



**$\text{COCl}_2$ : 平面三角形,  $\text{sp}^2$ 杂化**

**$\text{ICl}_2^-$ : 直线形,  $\text{sp}^3\text{d}$ 杂化**

[价键理论、杂化轨道、共振结构、价层电子对、孤对电子、多重键、电子对空间排布、分子几何结构、键角、排斥]



# 化学热力学初步



3. 画出 $\text{N}_2$ 分子的分子轨道能级图？计算 $\text{N}_2$ 分子的键级？指出 $\text{N}_2$ 分子是否有顺磁性？

分子轨道能级图略，注意能级逆转

$\text{N}_2$ 分子的键级 =  $(6 - 0) / 2 = 3$

$\text{N}_2$ 分子没有顺磁性

[分子轨道理论，双原子分子、能量相近（**CO**）或相差较大（**HF**）的异核双原子分子及其正负离子物种，能量最高的占据轨道，能量最低的空轨道，相对能级高低（如**F**与**F<sub>2</sub>**的第1电离能比较），顺磁性，键级、键长、键能等，原子轨道线性组合形成分子轨道的原则：能量匹配、对称性匹配、最大重叠]



# 化学热力学初步



4. 乙醇在其正常沸点**78°C**时的蒸发热为**38.7 kJ·mol<sup>-1</sup>**。计算**2.00 mol**乙醇在**78°C**和**101.3 kPa**时蒸发为气体过程的**W**、**q**、**ΔH**和**ΔU**。

$$q = \Delta H = 2.00 \times 38.7 = 77.4 \text{ (kJ)}$$

$$\begin{aligned} W = W_{\text{体}} &= -P_{\text{外}} \times \Delta V = -P_{\text{外}} \times (V_{\text{g}} - V_{\text{l}}) = -P_{\text{外}} \times V_{\text{g}} \\ &= -101.3 \times \frac{2.00 \times 0.08206 \times (273.15 + 78)}{1} = -5.84 \times 10^3 \text{ (J)} = -5.84 \text{ (kJ)} \end{aligned}$$

$$\Delta U = q + W = 77.4 - 5.84 = 71.56 \text{ (kJ)}$$



# 化学热力学初步



5. 2 mol O<sub>2</sub>(理想气体)在373 K从5 L恒温可逆膨胀到20 L, 计算该过程的W、q、ΔH和ΔU。

$$\begin{aligned} W &= -nRT \ln(V_2/V_1) = -2 \times 8.314 \times 373 \times \ln(20/5) \\ &= -8598 \text{ J} \end{aligned}$$

理想气体恒温条件下  $\Delta U = 0$


$$q = \Delta U - W = 8598 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0$$



# 化学热力学初步



6. 某元素的原子序数为26。

- (1) 写出该元素的符号和中文名称。
- (2) 写出该元素原子的基态电子构型。
- (3) 该元素位于周期表中第几周期、第几族？
- (4) 该元素的+3价离子的 $3d_{xy}$ 轨道上有几个电子？

(1) Fe 铁

(2)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$  或  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$

(3) 第4周期第8族(或8B族)

(4) 1个

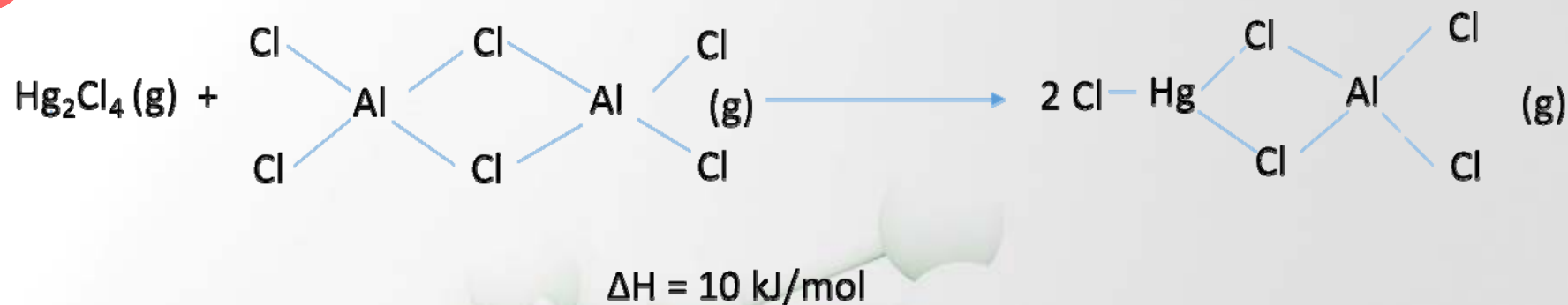


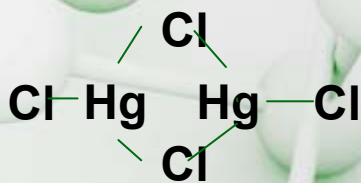
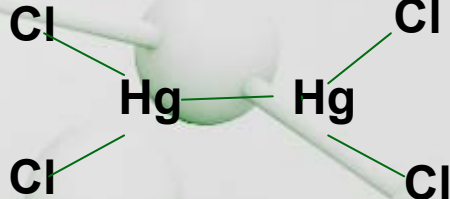


# 化学热力学初步



7. 在381K发生下述反应：



判断 $\text{Hg}_2\text{Cl}_4$ 的分子结构是  还是  ?

A B

上述化合反应焓变很小，说明产物与反应物的键型和数量相似，产物中包含 $2 \times 3$ 个 $\text{Hg}-\text{Cl}$ 键和 $2 \times 4$ 个 $\text{Al}-\text{Cl}$ 键，反应物中除8个 $\text{Al}-\text{Cl}$ 键，也应包含6个 $\text{Hg}-\text{Cl}$ 键，因此 $\text{Hg}_2\text{Cl}_4$ 的分子结构为A。



# 化学热力学初步



- 8. 完成下面表格。

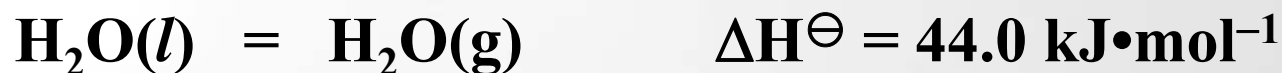
分子(或离子)	$\text{BeCl}_2$	$\text{BrF}_3$	$\text{XeF}_4$	$\text{ClO}^-$
中心原子的杂化 轨道类型				
给出分子(或离子) 的几何构型名称				

分子(或离子)	$\text{BeCl}_2$	$\text{BrF}_3$	$\text{XeF}_4$	$\text{ClO}^-$
中心原子的杂化 轨道类型	$sp$	$sp^3d$	$sp^3d^2$	$sp^3$
给出分子(或离子) 的几何构型名称	直线形	T形	平面正方形	直线形



## 四、计算题

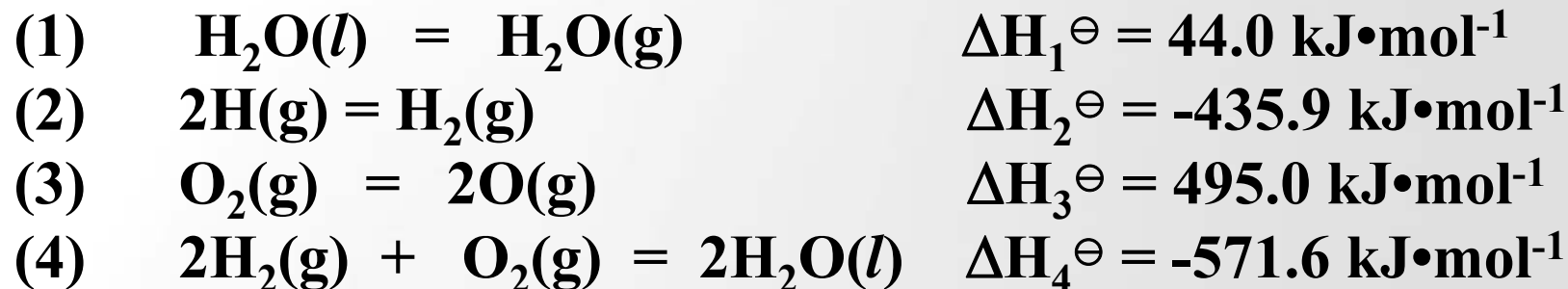
1. 利用下列数据，计算 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 中 $\text{H}-\text{O}$ 键的平均键焓？



[键焓、原子化焓的定义]



# 化学热力学初步



解法一：



$$(5) = (4) + (1) \times 2$$

所以,  $\Delta H_5^\ominus = \Delta H_4^\ominus + 2 \times \Delta H_1^\ominus$   
 $= -571.6 + 2 \times 44.0 = -483.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

而  $\Delta H_5^\ominus = 2D_{\text{H-H}} + D_{\text{O=O}} - 2 \times 2D_{\text{H-O}}$   
 $= 2D_{\text{H-H}} + D_{\text{O=O}} - 4D_{\text{H-O}}$

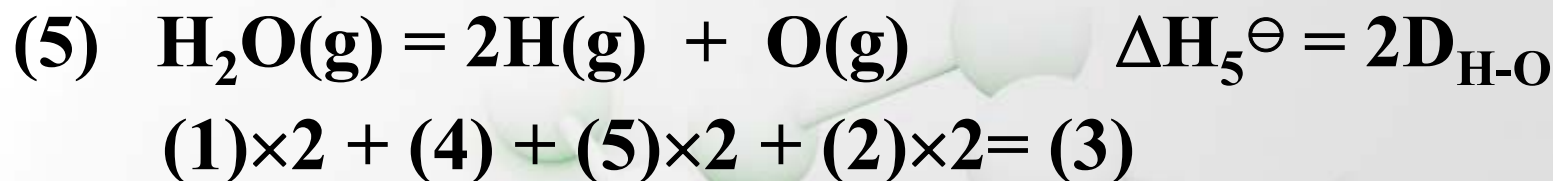


# 化学热力学初步



所以,  $D_{\text{H-O}} = (2D_{\text{H-H}} + D_{\text{O=O}} - \Delta H_5^\ominus) / 4$   
 $= ((2 \times 435.9 + 495.0 - (-483.6)) / 4$   
 $= 462.6 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

解法二:



于是,

$$2 \times \Delta H_1^\ominus + \Delta H_4^\ominus + 2 \times \Delta H_5^\ominus + 2 \times \Delta H_2^\ominus = \Delta H_3^\ominus$$

所以,  $D_{\text{H-O}} = (\Delta H_3^\ominus - 2 \times \Delta H_2^\ominus - 2 \times \Delta H_1^\ominus - \Delta H_4^\ominus) / 4$   
 $= (495.0 - 2 \times (-435.9) - 2 \times 44.0 - (-571.6)) / 4$   
 $= 462.6 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$



# 化学热力学初步



2. 323 K 和101.3 kPa下，1.00 L干燥空气缓慢通过摩尔比为 1:1的苯-甲苯理想溶液，假设忽略失去苯和甲苯后溶液的浓度变化。计算：

- (1) 溶液损失的质量。
- (2) 饱和有苯和甲苯蒸气的空气的体积。

已知：苯的摩尔质量为 $78.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，正常沸点为353 K，蒸发焓为 $31.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

甲苯的摩尔质量为 $92.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，正常沸点为384 K，蒸发焓为 $33.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$





# 化学热力学初步



设323 K时苯的饱和蒸汽压为 $P_1$  kPa

$$\lg \frac{P_1}{101.3} = \frac{31.0 \times 1000}{2.303 \times 8.314} \times \frac{323 - 353}{323 \times 353} \quad P_1 = 38.0 \text{ kPa}$$

设323 K时甲苯的饱和蒸汽压为 $P_2$  kPa

$$\lg \frac{P_2}{101.3} = \frac{33.5 \times 1000}{2.303 \times 8.314} \times \frac{323 - 384}{323 \times 384} \quad P_2 = 14.0 \text{ kPa}$$

混合气体中苯蒸汽的分压:  $38.0 \times 0.5 = 19.0 \text{ kPa}$

混合气体中甲苯蒸汽的分压:  $14.0 \times 0.5 = 7.0 \text{ kPa}$

$$101.3 \times 1.00 = (101.3 - 19.0 - 7.0) \times V_{\text{总}} \quad \text{于是, } V_{\text{总}} = 1.35 \text{ L}$$

$$19.0 \times 1.35 = W_{\text{苯}} / 78.1 \times 8.314 \times 323 \quad W_{\text{苯}} = 0.746 \text{ g}$$

$$7.0 \times 1.35 = W_{\text{甲苯}} / 92.1 \times 8.314 \times 323 \quad W_{\text{甲苯}} = 0.324 \text{ g}$$

溶液损失的质量:  $0.746 + 0.324 = 1.07 \text{ g}$



# 化学热力学初步



3. 铁存在几种晶型：体心立方的  $\alpha$  型和面心立方的  $\gamma$  型等等，在  $910^\circ\text{C}$  时， $\alpha$  型可以转变成  $\gamma$  型。假设在转变前后最相邻的两个铁原子之间的距离保持不变，计算  $\alpha$  型对  $\gamma$  型的密度之比。

体心立方：  $a = b = c = [(4r)^2/3]^{1/2}$ ，铁原子数： 2

面心立方：  $a = b = c = [(4r)^2/2]^{1/2}$ ，铁原子数： 4

$$\rho_{\alpha} / \rho_{\gamma} = 2/4 \times (3/2)^{3/2} = 0.92$$



# 化学热力学初步



4. 白铜（Cu–Ni合金）为面心立方结构，某白铜合金的晶胞边长为360 pm，密度为8.88 g·cm<sup>-3</sup>，计算合金中Cu:Ni的原子比。已知：Cu的摩尔质量为63.6 g·mol<sup>-1</sup>，Ni的摩尔质量为58.7 g·mol<sup>-1</sup>。

设1个晶胞中Cu原子个数为 $x$ ，则Ni原子个数为 $4-x$

$$8.88 = \frac{1}{(360 \times 10^{-10})^3} \times \frac{63.6x + 58.7 \times (4-x)}{6.022 \times 10^{23}}$$

$$x = \frac{8.88 \times (360 \times 10^{-10})^3 \times 6.022 \times 10^{23} - 58.7 \times 4}{63.6 - 58.7} = 3$$

因此，1个晶胞中Cu原子个数为3，则Ni原子个数为1，Cu:Ni = 3:1



# 化学热力学初步



5. 已知：**MgO**属于立方晶系，**Mg<sup>2+</sup>** 离子的半径为**82 pm**，**O<sup>2-</sup>** 离子的半径为**140 pm**

**MgO(s)**的标准生成焓为 **-601.7 kJ·mol<sup>-1</sup>**，金属**Mg(s)**的升华焓为**146.4 kJ·mol<sup>-1</sup>**，**Mg(g)**原子的第一电离能与第二电离能之和为**2189 kJ·mol<sup>-1</sup>**，**O=O**键的键焓为**498 kJ·mol<sup>-1</sup>**，**O(g)**原子的第一电子亲和能与第二电子亲和能之和为**-639 kJ·mol<sup>-1</sup>**（即**O(g) + 2e<sup>-</sup>(g) = O<sup>2-</sup>(g)**  $\Delta H^\ominus = 639 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）。

（1）根据离子半径推测**MgO**属于哪一类型离子晶体？其正负离子的配位数各为多少？

（2）画出计算**MgO(s)**晶格能的**Born–Haber**（波恩–哈勃）循环示意图。

（3）根据上述热力学数据，计算**MgO(s)**的晶格能。

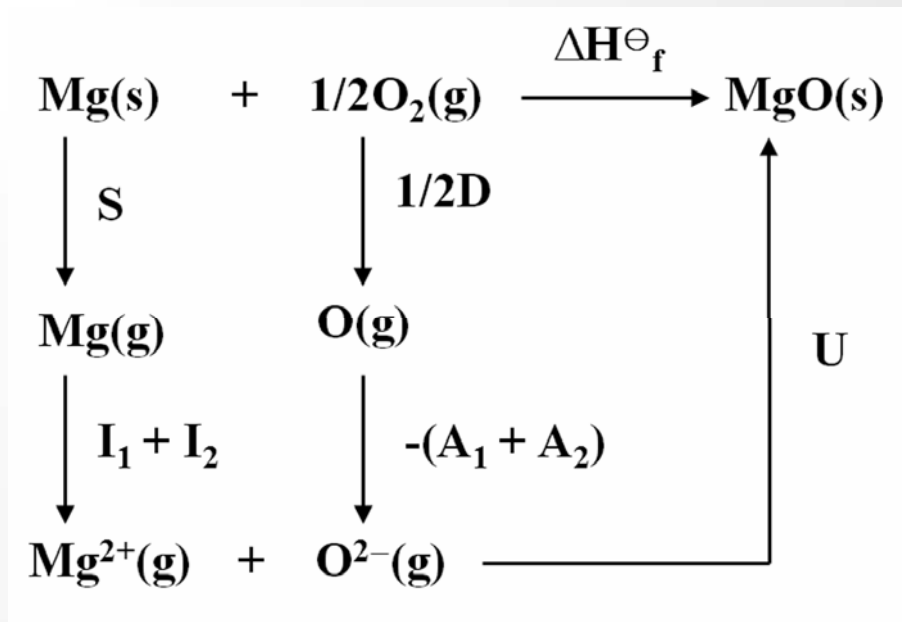


# 化学热力学初步



•(1)  $r_{\text{Mg}^{2+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 82/140 = 0.586$ , 在0.414和0.732之间, 所以MgO属于NaCl型离子晶体, 正负离子的配位数各为6

•(2)



•(3)  $\Delta H_f^\ominus = S + I_1 + I_2 + 1/2D + [-(A_1 + A_2)] + U$

于是,  $U = \Delta H_f^\ominus - S - (I_1 + I_2) - 1/2D + (A_1 + A_2) = -601.7 - 146.4 - 2189 - 498/2 + (-639) = -3825.1 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$



# 化学热力学初步



6. 某复合氧化物由 $\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_4$ 四面体与 $\text{Zr}^{\text{IV}}\text{O}_6$ 八面体，金属原子间通过氧原子桥连，其结构为立方晶系，八面体占据晶胞的顶点和面心，四面体占据晶胞的全部四面体空穴，晶胞参数 $a = 0.916 \text{ nm}$ 。

6-1 据理推测该复合氧化物的化学简式；

6-2 计算密度

6-3 估算Zr与W之间的最短距离；

6-4 若 $\text{W}^{\text{VI}}$ 、 $\text{Zr}^{\text{IV}}$ 和 $\text{O}^{2-}$ 离子半径分别为56、86和121 pm，估算 $\angle \text{WOZr}$ 的键角。

6-1 **W: 8; Zr:  $8/8+6/2=4$ ; O:  $(8*6+4*4)/2=32$**

复合氧化物的化学简式:  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$

6-2  **$\rho = (4 \times 91.2 + 8 \times 183.8 + 32 \times 16.0) / [N_A \times (0.916 \times 10^{-7})^3] = 5.07 \text{ g/cm}^3$**

6-3  **$(3a^3)^{1/2}/4 = 0.3966 \text{ nm}$**

6-4  **$56 + 86 + 2 \times 121 = 384 \text{ pm} < 396.6 \text{ pm}$ ，说明键角近于 $180^\circ$ 。**





# 化学热力学初步



祝大家新年愉快

考试顺利!

谢谢!