

各種化學習題的答

1.

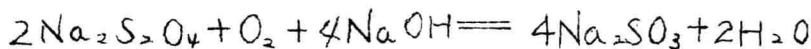
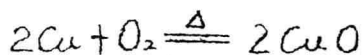
第十三章 氮族元素

1. 试从 N_2 和 P_4 的分子结构来说明氮在自然界以游离态存在而磷却是以化合态存在。

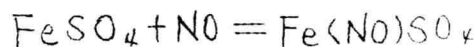
答：由于氮分子中 N 和 N 之间是以三重键结合 ($\sigma + \pi + \pi$)，其结构式可以写作 $N \equiv N$ 或 $:\text{N} \equiv \text{N}:$ 是双原子分子中结合能最高的，因此氮惰性很大，解离能很高在 200 千卡以上，故在自然界呈游离态存在。而单质磷（白磷）却是以单键形式结合成 P_4 分子 ($P-P$ 间都是 σ 单键) 呈四面体结构，四个磷原子占据四面体的四个顶点，键角为 60° ，键长是 $2.21 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ，由于是单键，且键能大很大，不稳定，键能较低，很容易被空气中氧所氧化，所以在自然界中没有游离态磷而是以磷酸盐形式存在。

2. 如何除去 (1) 氮中所含的微量氧，(2) 熔融 NH_4NO_3 热分解制得的 N_2O 中含有少量 NO ，(3) NO 中的微量 NO_2 。

答：(1) 为了除氧，可让气体通过赤热的铜或连二亚硫酸钠的碱性溶液：



(2) 使气体通过硫酸亚铁溶液即可：



(3) 将混有二氧化氮的一氧化氮通过装水洗气瓶，一氧化氮不溶于水，而 NO_2 却与水作用而除去，用碱液更好。



3. 在300 K, 一大气压下 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 反应达到平衡时, 混合气体的密度为 $3.10 \text{ 克} \cdot \text{升}^{-1}$, 求(1) NO_2 的分压, (2) NO_2 的质量百分数。

解: 设 M 为 NO_2 和 N_2O_4 混合气体的平均分子量, NO_2 的摩尔分数为 n , NO_2 和 N_2O_4 的分子量分别为 46.0 和 92.0, 据

$$PV = \frac{W}{M}RT$$

$$M = \frac{WRT}{VP} = \frac{dRT}{P} = \frac{3.10 \times 0.082 \times 300}{1} = 76.3$$

$$46.0 \times n + 92.0 \times (1 - n) = 76.3$$

$$n = 0.341$$

$$P_{\text{NO}_2} = nP = 0.341 \times 1 = 0.341 \text{ (atm)}$$

$$\text{NO}_2 \text{ 质量} \% = \frac{46.0 \times 0.341}{76.3} \times 100 \%$$

$$= 20.4 \%$$

答: (1) NO_2 分压为 0.341 atm.

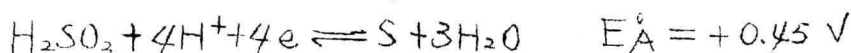
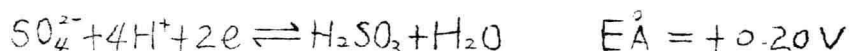
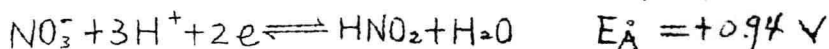
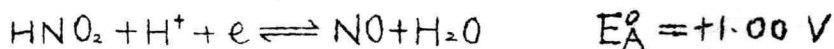
(2) NO_2 的质量百分数为 20.4 %

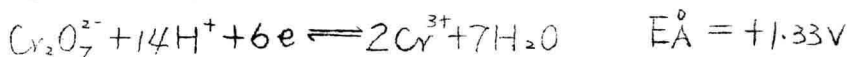
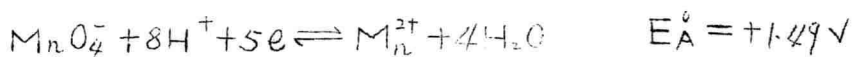
4. 试根据标准电极电势判断在酸性溶液中 HNO_2 能否与 Fe^{2+} .

SO_3^{2-} 、 MnO_4^- 、 I^- 、 CrO_4^{2-} 发生氧化还原反应? 若能反应写

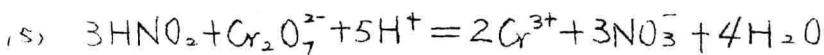
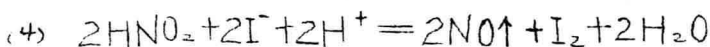
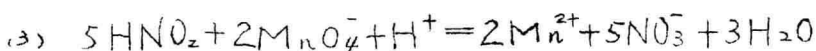
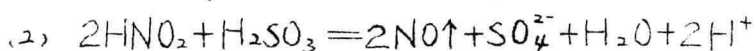
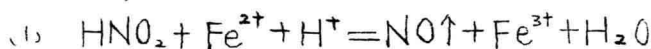
出离子反应方程式, 并指出 HNO_2 是氧化剂还是还原剂?

解: 查标准电极电势表得:





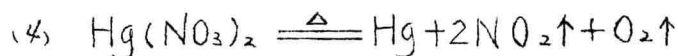
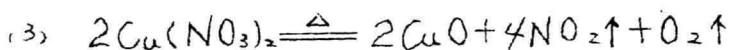
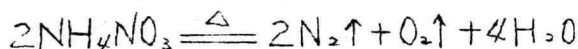
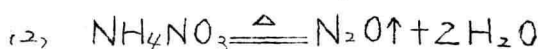
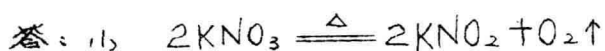
从上述数据可知， HNO_2 能与 Fe^{2+} 、 SO_3^{2-} 、 MnO_4^- 、 I^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等反应，其离子反应式为：



在反应 (1)、(2)、(4) 中， HNO_2 为氧化剂，在反应 (3)、(5) 中 HNO_2 为还原剂。

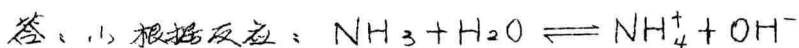
5. 写出 (1) KNO_3 (2) NH_4NO_3 (3) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (4) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

热分解的化学方程式：



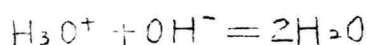
6. 讨论 (1) 水分子、氨分子和质子之间的键能的强弱。

(2) 在水或液氨溶剂中什么物质是酸？中和反应的实质是什么？



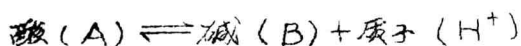
可知氨比水更强的碱，因为氨结合质子的能力比水强，从而说明氨和质子间的键能比水和质子间的键能强。

(2) 电离理论把在水中能电离出 H_3O^+ 的化合物叫酸, 而能电离出 OH^- 的化合物叫碱。中和反应的实质是 H_3O^+ 和 OH^- 结合成 H_2O 的反应。

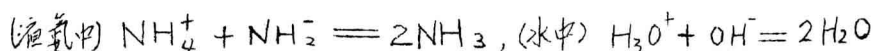


此理论有局限性, 只能说明以水为溶剂的酸碱体系。

酸碱质子理论认为凡能给出质子的分子或离子都是酸, 凡能与质子结合分子或离子都是碱。把酸碱统一在对质子的关系上。

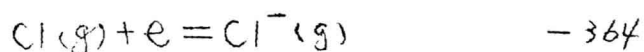
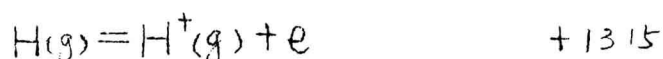


酸(A)和碱(B)为共轭酸碱对。任何酸碱反应都要两对共轭酸碱对之间的质子传递反应。中和反应的实质是:

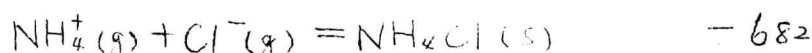
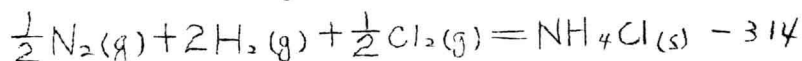
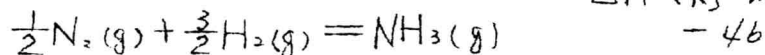
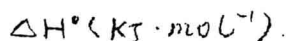
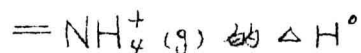


酸碱质子理论能说明水和非水溶液中的酸碱体系。

7. 应用下列数据计算 (1) $H^+(g)$ (2) $Cl^-(g)$ 的标准生成焓:

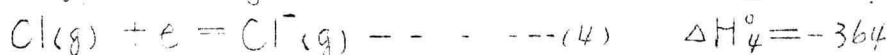


(3) 利用上述结果和下列数据, 求出反应 $NH_3(g) + H^+(g)$

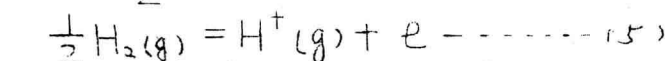


解: 已知: $H_2(g) = 2H(g) \quad \dots \dots (1) \Delta H^\circ = +436 KJ \cdot mol^{-1}$

13 — 4

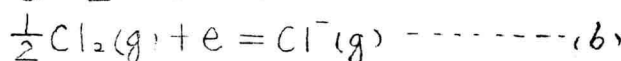


1) 把 ① $\times \frac{1}{2}$ + ③ 得:

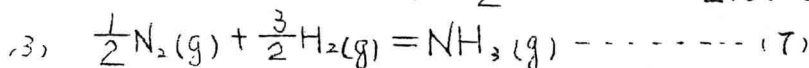


$$\begin{aligned} \therefore \Delta H_f^\circ, \text{H}^+(\text{g}) &= \Delta H_5^\circ = \frac{1}{2}\Delta H_1^\circ + \Delta H_3^\circ \\ &= 436 \times \frac{1}{2} + 1315 = 1533 (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

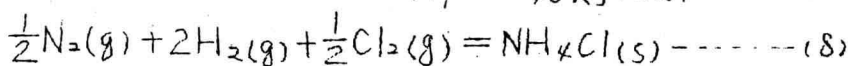
2) 把 ② $\times \frac{1}{2}$ + ④ 得:



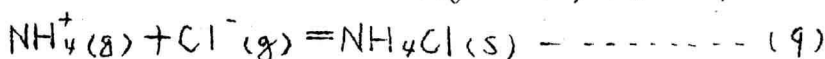
$$\begin{aligned} \therefore \Delta H_f^\circ, \text{Cl}^-(\text{g}) &= \Delta H_6^\circ = \frac{1}{2}\Delta H_2^\circ + \Delta H_4^\circ \\ &= 242 \times \frac{1}{2} + (-364) = -243 (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$



$$\Delta H_7^\circ = -46 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

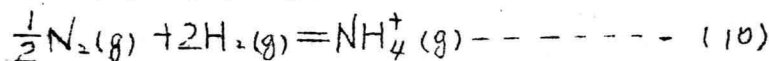


$$\Delta H_8^\circ = -314 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

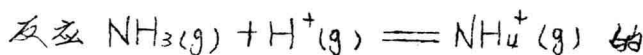


$$\Delta H_9^\circ = -682 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

把 (8) - (6) - (9) 得:



$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ, \text{NH}_4^+(\text{g}) &= \Delta H_{10}^\circ = \Delta H_8^\circ - \Delta H_6^\circ - \Delta H_9^\circ \\ &= -314 - (-243) - (-682) \\ &= 611 (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$



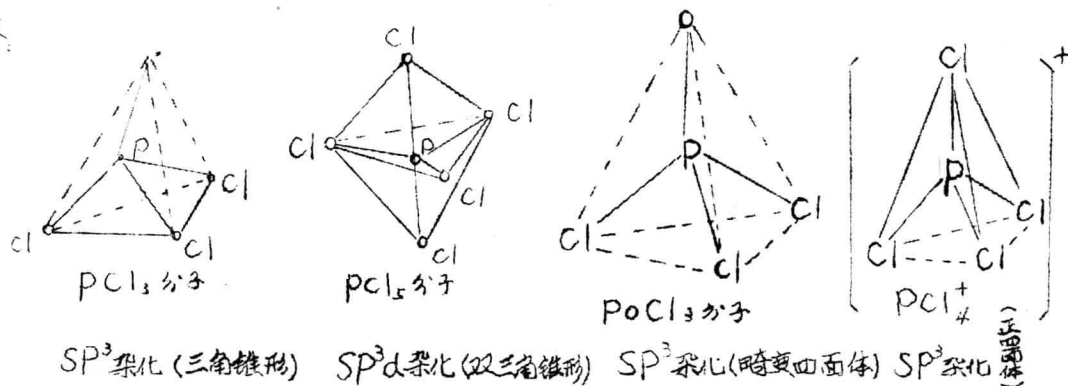
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ, \text{NH}_4^+(\text{g}) - \Delta H_f^\circ, \text{NH}_3(\text{g}) - \Delta H_f^\circ, \text{H}^+(\text{g}) \\ &= 611 - (-46) - 1533 \\ &= -876 (\text{KJ}) \end{aligned}$$

答: 1) $\Delta H_f^\circ, \text{H}^+(\text{g}) = 1533 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 2) $\Delta H_f^\circ, \text{Cl}^-(\text{g}) = -243 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3). $\Delta H^\circ_{\text{反应}} = -876 \text{ KJ}$

8. 画出 PCl_3 、 PCl_5 、 POCl_3 及 PCl_4^+ 的结构式，并说明磷原子的杂化状态。

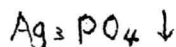
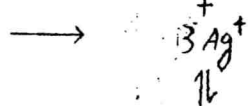
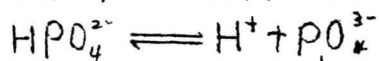
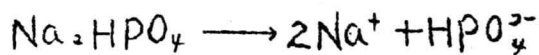
答:



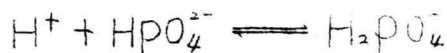
SP^3 杂化 (三角锥形) SP^d 杂化 (双三角锥形) SP^3 杂化 (四面体) SP^3 杂化 (四面体)

9. 试用平衡移动原理解释为什么在 Na_2HPO_4 或 NaH_2PO_4 溶液中加入 AgNO_3 溶液均析出黄色的 Ag_3PO_4 沉淀？析出 Ag_3PO_4 沉淀后溶液的酸碱性有什么变化？写出相应的反应方程式。

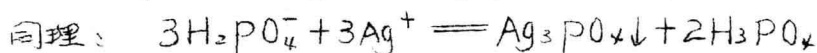
答: Na_2HPO_4 及 NaH_2PO_4 溶液中均存在少量的 PO_4^{3-} 离子，以 Na_2HPO_4 为例：



由于 Ag_3PO_4 (正盐) 的溶解度比相应的酸式盐都小很多，当 $[\text{Ag}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}] > K_{\text{sp}}(\text{Ag}_3\text{PO}_4)$ 时便有 Ag_3PO_4 沉淀析出。由于沉淀的析出，降低了溶液中的 PO_4^{3-} 离子浓度，促使 HPO_4^{2-} 电离，溶液中 H^+ 浓度增加，结果溶液由弱碱性变成弱酸性，而 H^+ 又可和 HPO_4^{2-} 结合形成 H_2PO_4^- 。



总反应:



因此, 在 Na_2HPO_4 或 NaH_2PO_4 溶液中加入 AgNO_3 溶液, 均析出 Ag_3PO_4 沉淀, 且溶液的酸性增强。

10. 试解释 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 及 $(\text{HPO}_3)_n$ 的酸性比 H_3PO_4 强。

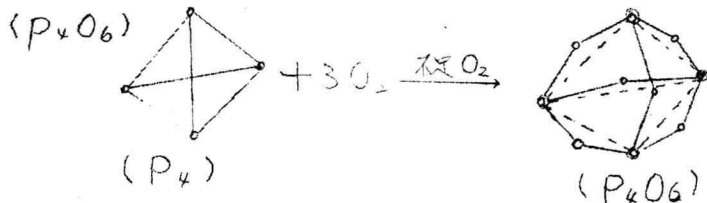
答: 根据一般规律, 酸的强度随脱水缩合而增强。 H_3PO_4 是单酸, 而 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 与 $(\text{HPO}_3)_n$ 是缩合成的多酸。这可设想为: 如果从酸根阴离子上放出 H^+ 时, 因缩合酸的酸根离子的体积较单酸的大, 负电荷密度较小, 对 H^+ 的引力较小, 易于电离, 从而酸性较强。这与含氧多、氢氧基少则酸性强的规律是一致的。

11. 从结构观点, 说明下列性质:

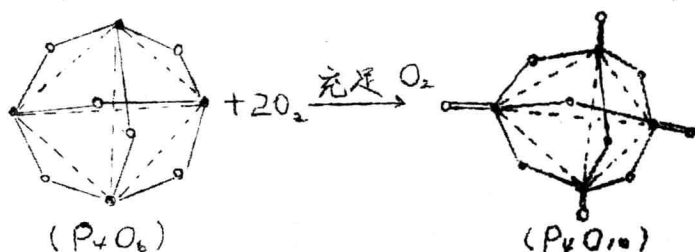
(1) 白磷燃烧后的产物是 P_4O_{10} 而不是 P_2O_5

(2) P_4O_{10} 与水生成偏磷酸、焦磷酸和正磷酸。

答: (1) 白磷燃烧后的产物是 P_4O_{10} 而不是 P_2O_5 , 这与白磷的分子结构有关。已经知道, 白磷 (P_4) 的分子结构为正四面体, 分子内存在张力, 使 $\text{P}-\text{P}$ 键的键能降低 (仅为 $201 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 且易被氧气分子进攻而断开, 在每两个磷原子间嵌入一个氧原子而形成立体稠环分子

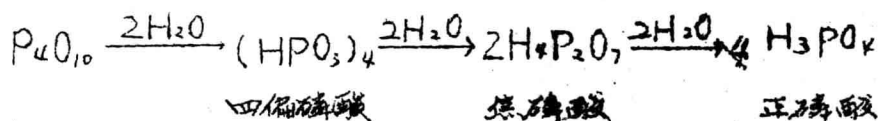


在 P_4O_6 分子中的 4 个磷原子上还有一对孤电子对，会受到氧分子的攻击。因此， P_4O_6 不稳定还可以继续被氧化，或白磷在充分的氧气中燃烧，生成 P_4O_{10} 。

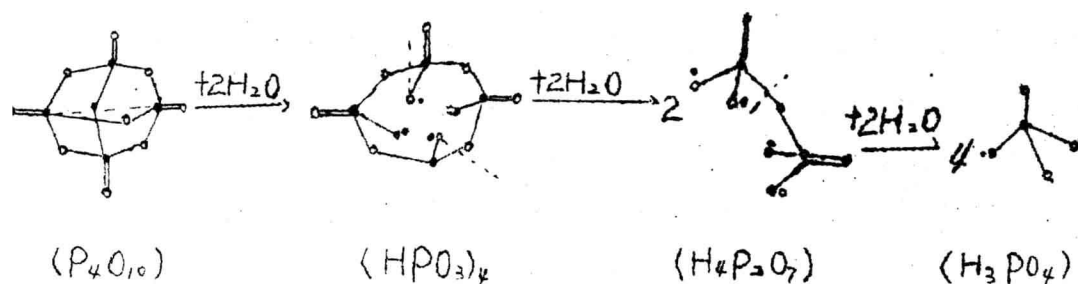


从以上反应过程可看出，白磷在充分氧气中燃烧后的产物只能是 P_4O_{10} 而不可能是 P_2O_5 。

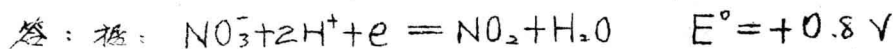
2. P_4O_{10} 与水反应的产物有多种，这同 P_4O_{10} 与 H_2O 的相对量有关，随着水量的增加，将会得到不同产物。

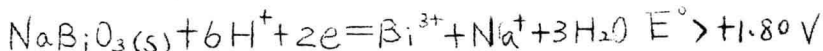
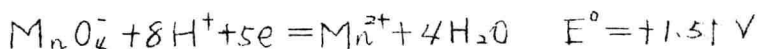


其所以有上述多种产物，是由于 P_4O_{10} 分子结构中 P-O 键分步被 H_2O 分子进攻而断裂之故，这过程即表示水解过程，该过程可用结构式表示如下：

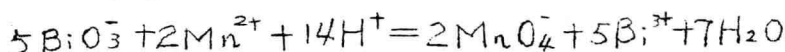


12. 在硝酸溶液中，亚硝酸钠能将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- ，在盐酸溶液中反应将如何进行？

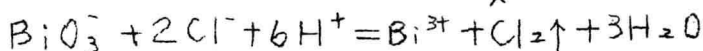




在硝酸溶液中， NaBiO_3 的氧化能力强于 HNO_3 ，而 HNO_3 不能氧化溶液中仅有的还原剂 Mn^{2+} ，所以只可能发生下述反应：



在盐酸溶液中，氧化剂只有 NaBiO_3 ，还原剂却有两种而且 Cl^- 还原能力强于 Mn^{2+} 。故首先发生反应：

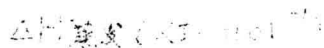
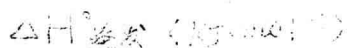


13. 从砷过渡到锡和铋，在哪些方面表现出金属性质的增强。

答：从砷过渡到锡和铋，可以从下列诸方面表现出金属性质的增强。

物质	元素 性质	As	Sb	Bi
单 质	金属性	半金属	金属	金属
	与NaOH 反应能力	反 应	不反应	不反应
化 合 物	氢化物	稳定性依次递减		
	氧化物	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
	及其 水化物	H_3AsO_3 [两性偏酸性]	$\text{Sb}(\text{OH})_3$ [两性]	$\text{Bi}(\text{OH})_3$ [弱碱性]
		碱性递增 $\longrightarrow$		
	盐(Mx_3)的水 解能力	水解能力依次递减 $\longrightarrow$		

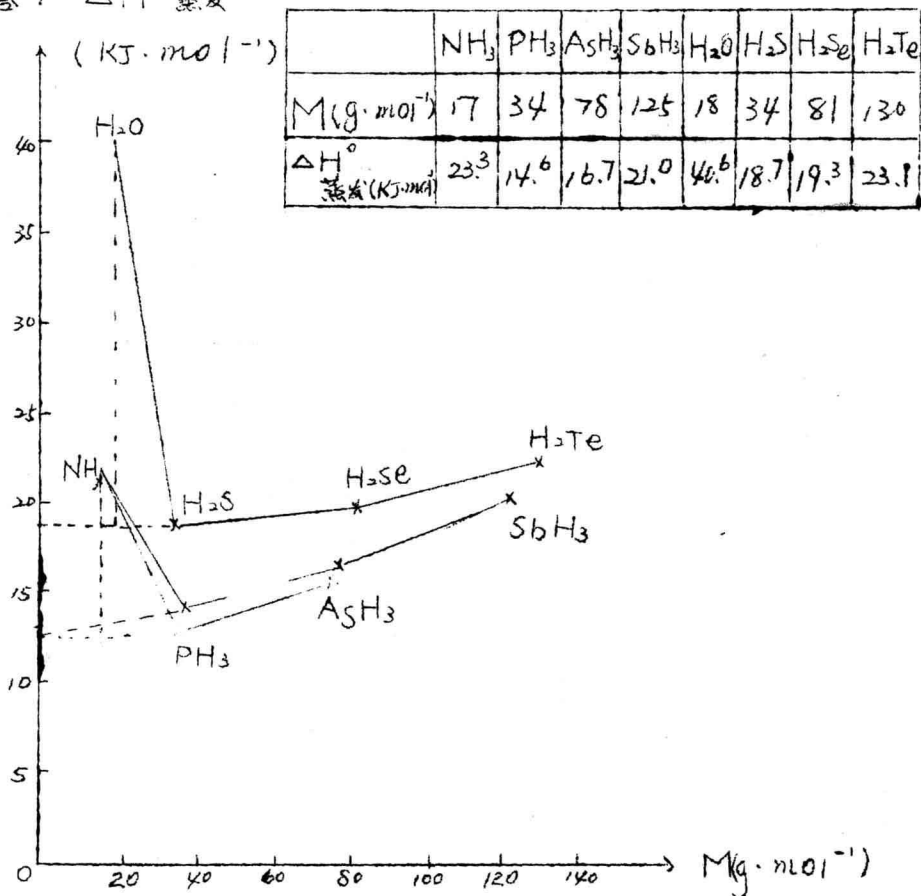
14. 第五主族和第六主族氢化物在沸点时的蒸发焓数据如下。



	$\Delta H_{\text{蒸}}^{\circ} (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\Delta H_{\text{蒸}}^{\circ} (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
NH_3	23.3	H_2O	40.6
PH_3	14.6	H_2S	18.7
AsH_3	16.7	H_2Se	19.3
SbH_3	21.0	H_2Te	23.1

以蒸发焓和摩尔质量作图。但对两族第一个氢化物假定它们不存在氢键时，估计其蒸发焓各是多少？在液氨和水中何者具有较强的氢键？

答： $\Delta H^{\circ}_{\text{蒸发}}$

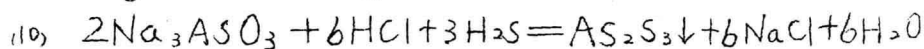
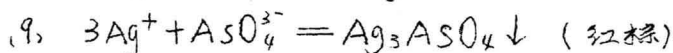
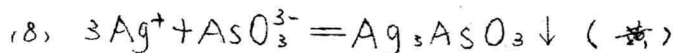
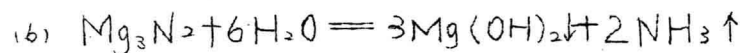
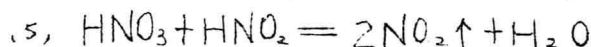
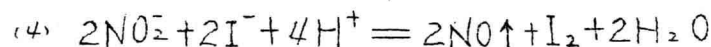
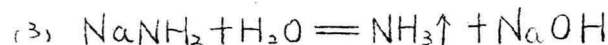
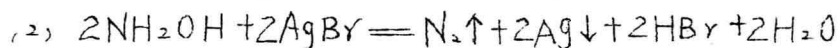
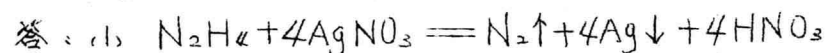
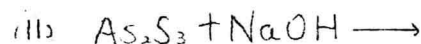
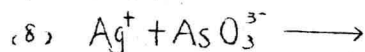
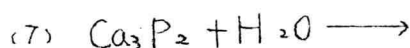
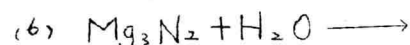
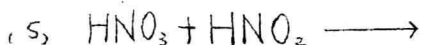
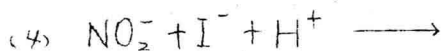
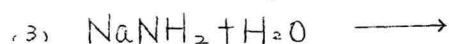
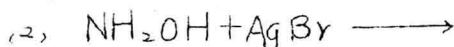
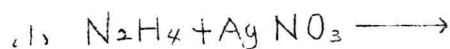


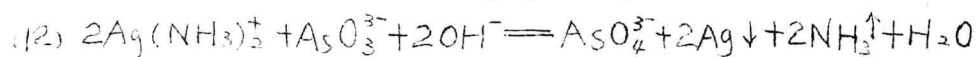
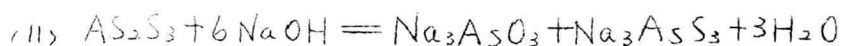
从图中可以看出，若假定 NH_3 及 H_2O 中不存在氢键，则它们的蒸发焓分别是：
 $\Delta H^{\circ}_{\text{蒸发}} \text{NH}_3 = 12.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{蒸发}} \text{H}_2\text{O} = 17.8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

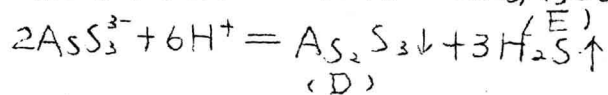
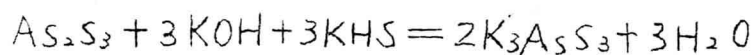
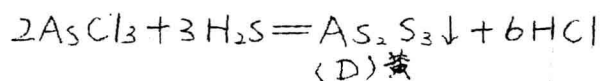
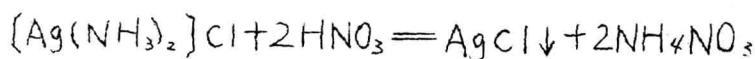
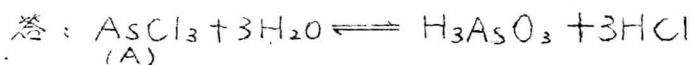
从图中还可看出, H_2O 的蒸发焓升高值较 NH_3 的蒸发焓升高值大, 前者为 $22.8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 后者为 $10.8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 ∴ 在水中具有较强的氢键。

15. 完成并配平下列反应方程式:





16. 化合物A是无色液体，在它的水溶液中加入 HNO_3 和 AgNO_3 时生成白色沉淀B，B能溶解于氨水得一溶液C。C中加入 HNO_3 时B重新沉淀。将A的水溶液以 H_2S 饱和，得黄色沉淀D，D不溶于稀 HNO_3 ，但能溶于 KOH 和 KHS 的混合液，得到溶液E。酸化E时，D重新沉淀。试鉴别字母标示的物质。



第十四章 碳 硅 硼

1. 试根据金刚石及石墨的结构特点，比较它们的主要特性。

答：金刚石是典型原子晶体，每个碳原子都是以 sp^3 杂化轨道与四个碳原子形成结合力极强的共价键，组成正四面体结构。碳原子所有最外层电子都参与成键，晶体内没有自由电子，所以金刚石硬度大，熔点高，不导电。

石墨是过渡型晶体，碳原子以 sp^2 杂化轨道和邻近的三个碳原子形成共价键，并排成六角平面的网状结构，若干网状结构构成层状结构，层与层之间是以分子间作用力结合起来的，层间易滑动，每个碳原子都有1个P电子形成离域π键在晶格中能自由流动，所以石墨质软有滑腻感，有光泽，能传热，导电。

2. 回答下列问题：

- 1) 石墨晶体中的离域π键与通常的金属键有什么异同处？
- 2) 为什么防毒面罩中的活性炭吸附 Cl_2 ，却能让 O_2 通过？
- 3) 为什么 CO_2 灭火机不能用于扑灭活泼金属镁或铝引起的火灾？

答：1) 相同：晶格中都有自由电子，形成不同于普通共价键（定域）的一种特殊的离域键。不具有方向性和饱和性。

相异：石墨晶体中离域π键的电子是碳原子未杂化的P电子，可在每层上自由移动，晶格结点上排列有原子，没有离子。

金属晶体中的自由电子是原子失去的外层价电子，可在整个晶体中自由运动，晶格结点上排列有原子和阳离子。

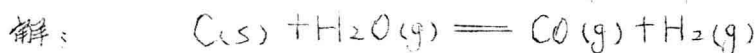
(2) 活性炭吸附气体时，气体的沸点越高，越易被吸附。

Cl_2 的沸点大于 O_2 ，所以 Cl_2 被吸附，而可让 O_2 通过。

(3) CO_2 虽不活泼，但在高温下能与活泼金属 Mg 、 Al 等反应，反而加剧燃烧，所以 CO_2 还不能扑灭活泼金属 Mg 、 Al 引起的火灾。



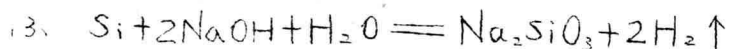
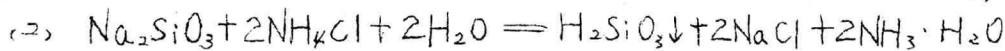
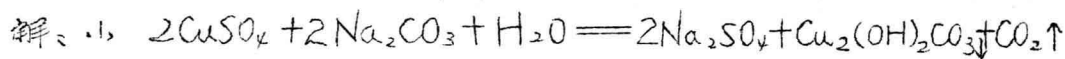
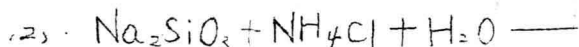
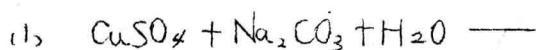
3. 已知 CO 的生成热是 $-110.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的生成热是 $-241.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求生成水煤气的反应热并解释为什么在生成水煤气时，要交替地向炉内鼓入水蒸气和空气？



$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_f, \text{CO}(\text{g}) + \Delta H_f, \text{H}_2(\text{g}) - \Delta H_f, \text{C}(\text{s}) - \Delta H_f, \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \\ &= -110.4 + 0 - 0 - (-241.7) = 131.3 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

该反应为吸热反应。交替鼓入空气，是为了利用碳与空气作用产生热量来维持足够高的温度以保证与^碳水蒸气这个吸热反应的进行。

4. 完成并配平下列反应方程式：



5. 用配平的化学方程式表示下列化学变化：

(1) 碳 $\longrightarrow$ 二硫化碳 $\longrightarrow$ 四氯化碳。

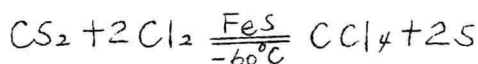


(2) 白砂 $\longrightarrow$ 四氯化硅 $\longrightarrow$ 纯硅

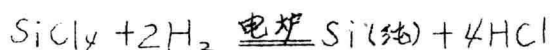
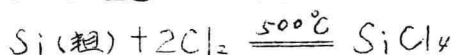
(3) 硅石 $\longrightarrow$ 水玻璃 $\longrightarrow$ 硅胶

(4) 用 H_2 还原 BCl_3

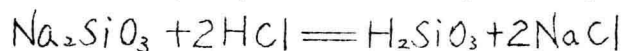
解: (1) $C + 2S \xrightarrow{\text{高温}} CS_2$



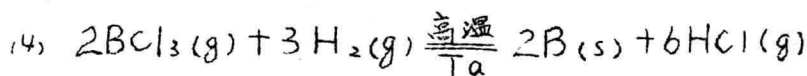
(2) $SiO_2 + 2C \xrightarrow{\text{电炉}} Si(\text{粗}) + 2CO$



(3) $SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{1100-1350^\circ C} Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$



H_2SiO_3 实际是 $xSiO_2 \cdot yH_2O$, 控制反应条件使其中含 SiO_2 8~10%, 再经老化、水洗、烘干、活化, 即得硅胶。



6. (1) 在 293 K 及 1 大气压下, 饱和 H_2CO_3 的 pH 值是多少 (假定溶解的 CO_2 全部水合为 H_2CO_3)?

(2) 用 H_2CO_3 和共盐 (约等浓度) 配成的缓冲剂, 其 pH 值大约是多少?

解: (1) 溶解的 CO_2 全部水合, 则 $CH_2CO_3 \approx 0.04 M$.

$$K_1(H_2CO_3) = 4.3 \times 10^{-7}$$

$$[H^+] = \sqrt{CH_2CO_3 \times K_1} = \sqrt{0.04 \times 4.3 \times 10^{-7}} = 1.311 \times 10^{-4} (M)$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg (1.311 \times 10^{-4}) = 3.9$$

(2) $\therefore C_{\text{酸}} = C_{\text{盐}}$

$$\therefore [H^+] = K_a \frac{C_{\text{酸}}}{C_{\text{盐}}} = K_a = 4.3 \times 10^{-7}$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg (4.3 \times 10^{-7}) = 6.37$$

7. 将含有 Na_2CO_3 及 NaHCO_3 的固体混合物 60.0 克溶于少量水后稀释到 2.00 升，测得该溶液的 pH 值为 10.6，试计算原混合物中含 Na_2CO_3 及 NaHCO_3 各多少克？

$$(K_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5.61 \times 10^{-11})$$

解： $\text{pH} = 10.6 \quad [\text{H}^+] = 2.51 \times 10^{-11} \text{ M}$

该水溶液为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 缓冲溶液。

设： Na_2CO_3 重 x 克， NaHCO_3 重 $(60-x)$ 克

$$C_{\text{NaHCO}_3} = \frac{60-x}{84 \times 2} \quad C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{x}{106 \times 2}$$

$$[\text{H}^+] = K_2 \frac{C_{\text{NaHCO}_3}}{C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = 5.61 \times 10^{-11} \times \frac{\frac{60-x}{84 \times 2}}{\frac{x}{106 \times 2}} = 2.51 \times 10^{-11}$$

$$x = 44.3 \text{ (克)}$$

$$60 - 44.3 = 15.7 \text{ (克)}$$

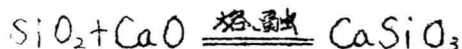
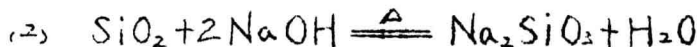
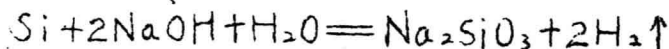
答：原混合物中含 Na_2CO_3 44.3 克， NaHCO_3 15.7 克。

8. (1) 用焦炭在电炉中还原石英砂，得到的产物不是 Si，就是 SiC，如何加以鉴别？

(2) 写出两个说明 SiO_2 固体具有酸性的反应方程式？

(3) 在化学分析上如何将硅酸盐矿石试样转变为可溶物？

答：(1) 把产物放入强碱溶液中，若能反应放出 H_2 的就是 Si，否则是 SiC。



(3) 可用 NaOH 或 KOH 溶液溶解之。

9. 为什么 BH_3 不稳定，而 B_2H_6 的分子结构也不是 $\text{H}-\text{B}-\text{B}-\text{H}$ ？

14 — 4

