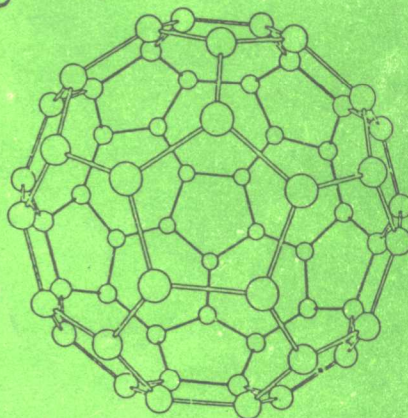
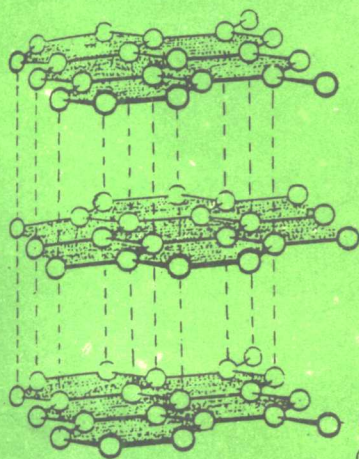
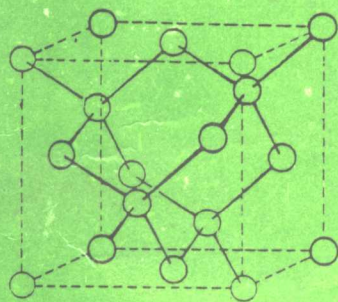


普通化学原理 习题解答

北京大学化学系 普通化学原理教学组



06-014
2.00

图书在版编目 (CIP) 数据

《普通化学原理》习题解答/北京大学化学系普通化学原理教学组编.
—北京:北京大学出版社,1996.9
ISBN 7-301-03181-5

I. 普… I. 北… III. 普通化学-高等学校-解题 IV. 06-44

书 名:普通化学原理习题解答

著作责任者:北京大学化学系 普通化学原理教学组

责任编辑:赵学范

标准书号:ISBN 7-301-03181-5/O·0380

出 版 者: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

电 话:出版部 62752015 发行部 62559712 编辑部 62752032

排 印 者:中国科学院印刷厂

发 行 者:北京大学出版社

经 销 者:新华书店

787×1092 毫米 16 开本 8.5 印张 200 千字

1996 年 9 月第一版 1996 年 9 月第一次印刷

定 价:10.20 元

编者的话

做习题是一个重要的学习环节;也可以说是课堂和课本所学知识的初步应用和实践。通过做习题,不仅能考查对知识的理解和运用,巩固书本知识,还能培养科学的思维方法。但做习题的效果却因人而异,若做习题仅仅为了完成作业、应付考试,甚至陷入“题海”,都会事倍而功半;若能认真地做一个题,想一想,举一反三,则将事半功倍。我们在编写教材时,所选习题都经过逐题的认真筛选,希望读者每做一道题有一道题的收获。当你做完一道题时,总想对一对答案是否正确?还想了解自己的解题思路是否清晰简明?是不是还有巧解?或者发现自己错在哪儿?随后再回头看书,等等。这样做能很好地提高学习效果。总之,在课余自学课本后再做习题,此时若有本习题解答对照使用,将是十分有益的,这也是许多优秀学生的普遍要求。我们相信《习题解答》不会成为一些学生不做习题的借口,它可为培养自学能力和自我检查提供方便,为任课老师批改作业减轻负担,有助于提高教学效率。

作为《普通化学原理》(第二版,华彤文、杨骏英、陈景祖、刘淑珍编著)的习题解答,本书可配合教材使用,亦可单独当作习题集使用。由于编入书中的习题有易有难,有些仅是基本概念、基本原理的复习,有些则是为了加深理解和综合应用,其中还有些题要求学生自行查找数据、选择方法,为此在书后附录了一些数据表。

本书涉及的物理量采用国际单位制,但在少数习题中保留了一些历史原用单位,要求学生进行必要的换算。

本书是北京大学化学系普通化学原理教学组1982—1994年间教学经验之积累。我们历年是向学生公布习题解答的,先后经过张贴、活页复印、油印成册等过程,现在正式出版,供广大师生参考。先后参加本书解题工作的有:华彤文、杨骏英、杨以文、陈景祖、刘淑珍等,教学组的其他教师也参加了部分工作,江林根提供了第15章题解。1989年由杨以文按《普通化学原理》(第一版)习题执笔整理成册,内部发行。1995年由陈景祖、刘淑珍按第二版习题执笔整理成本书,全书由杨骏英、华彤文审查修改。

本书中的图是由刘瑞雯绘制的,责任编辑是赵学范。对他们付出的艰辛的劳动,在此一并表示感谢。本习题解答一定还有不少缺点,欢迎随时批评指正。

编者

1995年6月

目 录

第 2 章	气体	(1)
第 3 章	相变·液态	(7)
第 4 章	溶液	(12)
第 5 章	化学热力学	(18)
第 6 章	化学平衡	(26)
第 7 章	化学反应速率	(34)
第 8 章	酸碱平衡	(41)
第 9 章	沉淀溶解平衡	(52)
第 10 章	氧化还原·电化学	(59)
第 11 章	原子结构	(66)
第 12 章	分子结构	(72)
第 13 章	晶体结构	(82)
第 14 章	配位化合物	(87)
第 15 章	核化学	(97)
附 录		
I-1	SI 单位制的词头	(99)
I-2	一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	(99)
II	一些常用的物理化学常数	(100)
III	不同摄氏温度 t 下水的蒸气压 p	(101)
IV	常见物质的 $\Delta_f H_m^\circ$ 、 $\Delta_f G_m^\circ$ 和 S_m°	(102)
V	弱酸、弱碱的电离平衡常数 K	(108)
VI	常见难溶电解质的溶度积 K_{sp} (298 K)	(109)
VII-1	酸性溶液中的标准电极电势 E° (298 K)	(110)
VII-2	碱性溶液中的标准电极电势 E° (298 K)	(112)
VIII	常见配(络)离子的稳定常数 $K_{稳}$	(114)
IX-1	元素周期表与原子电子层结构	(115)
IX-2	原子半径 r	(116)
IX-3	元素的电负性 X	(117)
IX-4	元素的第一电离能 I_1	(118)
IX-5	主族元素的第一电子亲和能 E_{ea_1}	(119)
IX-6	Goldschmidt 离子半径和 Pauling 离子半径	(120)
IX-7	有效离子半径 r_e	(121)
IX-8	金属原子化热和熔点	(122)

X-1	几种常见气体的 van der Waals 常数	(123)
X-2	几种溶剂的临界数据	(123)
X-3	常见物质的 K_b 和 K_f	(124)
X-4	常见化学键的键焓 (298 K, p^\ominus)	(124)
X-5	本书使用的符号	(125)
	元素周期表	(129)

第 2 章 气 体

- 2.1 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 dm^3 , 试求管中气体的分子数。

$$\text{解 } n = \frac{pV}{RT} = \frac{4.0 \times 10^{-10} \times 2.0}{8.31 \times 298} = 3.2 \times 10^{-13} \text{ (mol)}$$

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

- 2.2 一个体积为 40.0 dm^3 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。

$$\text{解 } n = n_{\text{前}} - n_{\text{后}} = \frac{p_{\text{前}}V}{RT} - \frac{p_{\text{后}}V}{RT} = \frac{(p_{\text{前}} - p_{\text{后}})V}{RT} = \frac{(12.6 - 10.1) \times 10^3 \times 40.0}{8.31 \times 295.5}$$

$$= 40.7 \text{ (mol)}$$

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

- 2.3 标准参考温度计都是气体体积温度计, 借气体体积膨胀划分刻度, 优质的水银温度计常用气体体积温度计校准。某氢气温度计在 25.0 °C, 101 kPa 时体积为 150 cm^3 , 在沸腾的液氮中体积降为 121 cm^3 , 求液氮的沸点。

$$\text{解 } T_2 = \frac{V_2 T_1}{V_1} = \frac{121 \times 298}{150} = 240 \text{ (K)} \quad \text{液氮沸点为 } -33 \text{ °C}.$$

- 2.4 实验测定在 310 °C, 101 kPa 时单质气态磷的密度是 $2.64 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求磷的分子式。

$$\text{解 } M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{2.64 \times 8.31 \times 583}{101} = 127 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad M_r = 127$$

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

- 2.5 辛烷 (C_8H_{18}) 是汽油的主要成分, 燃烧 100 g 辛烷需要多少立方分米的空气 (22.5 °C, 101 kPa)?

$$\text{解 } 2\text{C}_8\text{H}_{18} + 25\text{O}_2 \longrightarrow 16\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$$

$$\begin{array}{ccc} 2 \times 114 & 25 & \\ 100 & n(\text{O}_2) & \end{array}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{25 \times 100}{2 \times 114} = 11.0 \text{ (mol)} \quad n(\text{空气}) = \frac{11.0}{0.210} = 52 \text{ (mol)}$$

$$V(\text{空气}) = \frac{n(\text{空气})RT}{p} = \frac{52 \times 8.31 \times 295.5}{101} = 1.3 \times 10^3 \text{ (dm}^3\text{)}$$

- 2.6 在标准状况下 1.0 m^3 CO_2 通过炽热的碳层后, 完全转变为 CO, 这时温度为 900 °C, 压力为 101 kPa, 求 CO 的体积。

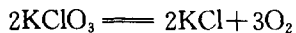
$$\text{解 } \text{CO}_2 + \text{C} \longrightarrow 2\text{CO} \quad 1.0 \text{ m}^3 \text{ CO}_2 \text{ 通过碳层后生成 } 2.0 \text{ m}^3 \text{ CO}$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{p_2 T_1} = \frac{101 \times 2.0 \times (273 + 900)}{101 \times 273} = 8.6 \text{ (m}^3\text{)}$$

2.7 在 20 °C, 99 kPa 时用排水集气法要收集 1.5 dm³ 氧气, 至少要取多少克 KClO₃ (用 MnO₂ 做催化剂) 进行热分解?

解 20 °C 时, $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.34 \text{ kPa}$

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



$$\frac{2 \times 122.6}{m} \qquad \qquad \frac{3}{0.060} \qquad \qquad m(\text{KClO}_3) = \frac{2 \times 122.6 \times 0.060}{3} = 4.9 \text{ (g)}$$

2.8 0.0396 g Zn-Al 合金片与过量的稀盐酸作用放出氢气, 且在水面上收集氢气的体积为 27.10 cm³ (24.3 °C, 101 kPa), 求该合金的组成。

解 24.3 °C 时 $p(\text{H}_2\text{O}) = 3.04 \text{ kPa}$

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

$$1\text{g 锌置换 H}_2: \frac{1.00}{65.4} = 0.0153 \text{ (mol)} \qquad 1\text{g 铝置换 H}_2: \frac{3.00}{2 \times 27.0} = 0.0556 \text{ (mol)}$$

设合金含 Zn $x\%$, 含 Al $(100 - x)\%$

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

$$x = 71 \qquad \text{该合金片组成为: Zn } 71\%, \text{ Al } 29\%.$$

2.9 在恒温条件下, 将下列三种气体装入 250 cm³ 的真空瓶中, 混合气体的分压力、总压力各是多少? ① 250 Pa 的 N₂ 50 cm³; ② 350 Pa 的 O₂ 75 cm³; ③ 750 Pa 的 H₂ 150 cm³。

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

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

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

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

2.10 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 °C 与 101 kPa 时某典型呼出气体的体积百分组成是: N₂ 75.1%; O₂ 15.2%; CO₂ 3.8%; H₂O 5.9%。试求:

① 呼出气体的平均分子量; ② CO₂ 的分压力。

$$\text{解 } ① M_r = 75.1\% \times 28.0 + 15.2\% \times 32.0 + 3.8\% \times 44.0 + 5.9\% \times 18.0 = 28.6$$

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

2.11 在 27.0 °C, 将电解水所得到的氢、氧混合气干燥后贮于 60.0 dm³ 容器中, 混合气体的总质量为 40.0 g, 求氢气、氧气的分压力。

解 1 $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2$ 电解水所得氢氧混合气中 $V(\text{O}_2) : V(\text{H}_2) = 1 : 2$, 则

$$x(\text{O}_2) = \frac{1}{1+2} = 0.333$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{2}{3} = 0.667$$

混合气体的平均摩尔质量 $\bar{M}=0.333 \times 32.0+0.667 \times 2.00=12.0(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$

$$p_{\text{总}} = \frac{mRT}{MV} = \frac{40.0 \times 8.31 \times 300}{12.0 \times 60.0} = 139(\text{kPa})$$

$$p(\text{O}_2) = 0.333 \times 139 = 46.3(\text{kPa}) \quad p(\text{H}_2) = 0.667 \times 139 = 92.7(\text{kPa})$$

解 2 $n(\text{O}_2):n(\text{H}_2)=1:2$

$$n(\text{O}_2) \times 32.0 + n(\text{H}_2) \times 2.0 = 40.0$$

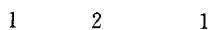
$$n(\text{O}_2) \times 32.0 + 2n(\text{O}_2) \times 2.0 = 40.0 \quad n(\text{O}_2) = 1.11(\text{mol})$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)RT}{V_{\text{总}}} = \frac{1.11 \times 8.31 \times 300}{60.0} = 46.1(\text{kPa})$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{2n(\text{O}_2)RT}{V_{\text{总}}} = \frac{2.22 \times 8.31 \times 300}{60.0} = 92.2(\text{kPa})$$

2. 12 $200 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ 和 CH_4 的混合气与 $400 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ 点燃, 反应后用干燥剂除去水分。如干气的体积变为 500 cm^3 , 求原来混合气中 N_2 和 CH_4 的比例(各气体体积都是在相同的温度压力下测定的)。

解 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



吸去水分后, 体积由起始的 3 体积变成 1 体积, 即减少的体积为 CH_4 体积的 2 倍。现体积减少为: $(200+400)-500=100(\text{cm}^3)$

$$V(\text{CH}_4) = \frac{1}{2} \times 100 = 50(\text{cm}^3) \quad V(\text{N}_2) = 200 - 50 = 150(\text{cm}^3)$$

$$V(\text{N}_2) : V(\text{CH}_4) = 3 : 1$$

2. 13 $45 \text{ cm}^3 \text{ CO}, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2$ 的混合气体与 $100 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ 完全燃烧并冷却到室温后, 体积变为 80 cm^3 , 用 KOH 吸收 CO_2 之后, 体积缩减为 15 cm^3 。求原混合气中 $\text{CO}, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2$ 的体积百分组成。

解 混合气中 $\text{CO}, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2$ 完全燃烧后, 产生 CO_2 及消耗 O_2 的体积列于下表中:

反应式	产生的 CO_2 的体积	消耗 O_2 的体积
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	$V(\text{CO})$	$\frac{1}{2}V(\text{CO})$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$V(\text{CH}_4)$	$2V(\text{CH}_4)$
$2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$2V(\text{C}_2\text{H}_2)$	$\frac{5}{2}V(\text{C}_2\text{H}_2)$

产生的 CO_2 的体积 $= 80 - 15 = 65(\text{cm}^3)$

消耗的 O_2 的体积 $= 100 - 15 = 85(\text{cm}^3)$

$$\begin{cases} V(\text{CO}) + V(\text{CH}_4) + 2[45 - V(\text{CO}) - V(\text{CH}_4)] = 65 \\ \frac{1}{2}V(\text{CO}) + 2V(\text{CH}_4) + \frac{5}{2}[45 - V(\text{CO}) - V(\text{CH}_4)] = 85 \end{cases}$$

解之, 得: $V(\text{CO}) = 10(\text{cm}^3) \quad V(\text{CO})\% = 10/45 = 22\%$

$V(\text{CH}_4) = 15(\text{cm}^3) \quad V(\text{CH}_4)\% = 15/45 = 33\%$

$V(\text{C}_2\text{H}_2) = 20(\text{cm}^3) \quad V(\text{C}_2\text{H}_2)\% = 20/45 = 45\%$

- 2.14 在 293 K 和 101.3 kPa 的条件下,有 1.00 dm³干燥空气(设体积组成为: O₂ 21.0%, N₂ 79.0%)通过盛水气瓶后,饱和湿空气的总体积应是多少?湿空气中各气体的分压又是多少?已知在 293 K 时,饱和水蒸气压为 2.34 kPa.

$$\text{解 } V_{\text{总}} = \frac{p_{\text{总}} V(\text{O}_2, \text{N}_2)}{p(\text{O}_2, \text{N}_2)} = \frac{101.3 \times 1.00}{101.3 - 2.34} = 1.02 \text{ (dm}^3\text{)}$$

$$\text{湿空气中: } p(\text{H}_2\text{O}) = 2.34 \text{ (kPa)}$$

$$p(\text{O}_2, \text{N}_2) = 101.3 - 2.34 = 99.0 \text{ (kPa)}$$

$$p(\text{O}_2) = p(\text{O}_2, \text{N}_2) \times 21.0\% = 99.0 \times 0.210 = 20.8 \text{ (kPa)}$$

$$p(\text{N}_2) = p(\text{O}_2, \text{N}_2) \times 79.0\% = 99.0 \times 0.790 = 78.2 \text{ (kPa)}$$

- 2.15 57 °C 时,用排水集气法在 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$,把空气收集在一个带活塞的瓶中,此时湿空气体积为 1.0 dm³,问:

- ① 温度不变,若压力降为 $5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时,该气体体积变为多少?
- ② 温度不变,若压力增为 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,该气体体积又变为多少?
- ③ 压力不变,若温度升高到 100 °C,该气体体积应是多少?
- ④ 压力不变,若温度降为 10 °C,该气体体积应是多少?

[已知:在 57 °C $p(\text{H}_2\text{O}) = 17 \text{ kPa}$,在 10 °C $p(\text{H}_2\text{O}) = 1.2 \text{ kPa}$]

$$\text{解 } \textcircled{1} V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{1.0 \times 10^5 \times 1.0}{5 \times 10^4} = 2.0 \text{ (dm}^3\text{)}$$

$$\textcircled{2} 57 \text{ }^\circ\text{C}, p(\text{H}_2\text{O}) = 17 \text{ kPa}$$

$$p_2(\text{空})V_2 = p_1(\text{空})V_1 \quad V_2 = \frac{(100 - 17) \times 1.0}{(200 - 17)} = 0.45 \text{ (dm}^3\text{)}$$

$$\textcircled{3} V_2 = \frac{V_1 \times T_2}{T_1} = \frac{1.0 \times 373}{330} = 1.1 \text{ (dm}^3\text{)}$$

$$\textcircled{4} \frac{p_2(\text{空})V_2}{T_2} = \frac{p_1(\text{空})V_1}{T_1} \quad V_2 = \frac{(100 - 17) \times 1.0 \times 283}{(100 - 1.2) \times 330} = 0.72 \text{ (dm}^3\text{)}$$

- 2.16 已知在 40 °C 三氯甲烷(CHCl₃)的蒸气压为 49.3 kPa.若有 4.0 dm³干空气在 40 °C, 98.6 kPa 条件下缓慢通过三氯甲烷,并收集之.试求:

- ① 为 CHCl₃ 所饱和的空气,在该条件下的体积应是多少?
- ② 这 4.0 dm³ 的干空气带走 CHCl₃ 多少克?

解 ① $n(\text{空气})$ 不变, $T = 313 \text{ K}$

$$p_1(\text{空})V_1 = p_2(\text{空})V_2 \quad V_2 = \frac{98.6 \times 4.0}{98.6 - 49.3} = 8.0 \text{ (dm}^3\text{)}$$

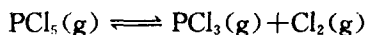
$$\textcircled{2} m(\text{CHCl}_3) = \frac{M(\text{CHCl}_3) \times p(\text{CHCl}_3) \times V_2}{RT} = \frac{119.5 \times 49.3 \times 8.0}{8.31 \times 313} = 18.1 \text{ (g)}$$

- 2.17 在 250 °C, PCl₅ 全部气化并能部分解离为 PCl₃(g) 和 Cl₂(g).将 2.98g PCl₅ 置于 1.00 dm³ 容器中,在 250 °C 全部气化之后,测定其总压力为 113 kPa,那么其中含有哪些气体?它们的分压力各是多少?

解 假设气体 PCl₅ 没有解离时应有的压力 (p') 为

$$p'(\text{PCl}_5) = \frac{n(\text{PCl}_5)RT}{V} = \frac{(2.98/208) \times 8.31 \times 523}{1.00} = 62 \text{ (kPa)}$$

但由于测得的总压力大于 62 kPa,故可确定 PCl_5 已按下式解离



由上式可知, 1 mol PCl_5 分解, 就产生 1 mol PCl_3 和 1 mol Cl_2 , 所以达平衡时

$$p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2) \quad p(\text{PCl}_5) = 62 - p(\text{Cl}_2)$$

现 $p_{\text{总}} = 113 \text{ kPa}$, 根据分压定律, $p_{\text{总}} = p(\text{PCl}_5) + p(\text{PCl}_3) + p(\text{Cl}_2)$, 即

$$113 = 62 - p(\text{Cl}_2) + p(\text{PCl}_3) + p(\text{Cl}_2)$$

$$p(\text{Cl}_2) = 51 \text{ (kPa)} \quad p(\text{PCl}_3) = 51 \text{ (kPa)} \quad p(\text{PCl}_5) = 11 \text{ (kPa)}$$

- 2.18 臭氧的分子式是 1868 年 Soret 用气体扩散法测定的。臭氧和氯气扩散速率的比值是 1.193。试核算臭氧的分子量及分子式。

$$\text{解} \quad \frac{v(\text{臭氧})}{v(\text{Cl}_2)} = \sqrt{\frac{M(\text{Cl}_2)}{M(\text{臭氧})}} = 1.193 \quad M_r(\text{臭氧}) = \frac{M_r(\text{Cl}_2)}{(1.193)^2} = \frac{35.5 \times 2}{(1.193)^2} = 49.9$$

$$49.9 / 16.0 \approx 3 \quad \text{臭氧分子式为 } \text{O}_3$$

- 2.19 声速与气体扩散速率的关系可表示为: 声速 = $\sqrt{rRT/M}$ (其中 r 是校正因子, 单原子分子的 $r=1.67$, 双原子分子的 $r=1.41$)。试求在 25 °C、0.1 MPa 空气中声音传播的速率, 并和在氦气中的声速比较。

$$\text{解} \quad (\text{声速})_{\text{空}} = \sqrt{\frac{1.41 \times 8.31 \times 10^3 \times 298}{28.8}} = 3.48 \times 10^2 \text{ (ms}^{-1}\text{)}$$

$$(\text{声速})_{\text{He}} = \sqrt{\frac{1.67 \times 8.31 \times 10^3 \times 298}{4.00}} = 1.02 \times 10^3 \text{ (ms}^{-1}\text{)}$$

在氦气中声速要快得多 (~快 3 倍)

- 2.20 扩散法分离同位素时, 分离因子 $f = \frac{n'_1/n'_2}{n_1/n_2}$, 其中 n_1/n_2 为分离前的物质的量之比, 而 n'_1/n'_2 为分离后的物质的量之比。天然铀中 ^{235}U 仅占 0.70% (mol), ^{238}U 则为 99.30% (mol), 实用核燃料要求 ^{235}U 富集到 99.70% (mol)。试求 ^{238}U 的分离因子。

$$\text{解} \quad f = \frac{n'_1/n'_2}{n_1/n_2} = \frac{0.9970/0.0030}{0.0070/0.9930} = 4.7 \times 10^4$$

- 2.21 一次扩散操作分离因子 f' 是由扩散速率比决定的, 那么 UF_6 的一次扩散分离因子 f' 是多少? 由天然铀得到丰度为 99.70% 的 ^{235}U , 理论上应经过几次扩散操作?

$$\text{解} \quad f' = \sqrt{\frac{352.0}{349.0}} = 1.004$$

$$(1.004)^n = 4.7 \times 10^4 \quad n = 2.7 \times 10^3$$

- 2.22 在 40.0 °C, 1.00 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 在 1.20 dm³ 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。

$$\text{解} \quad p_{\text{理}} = \frac{RT}{V} = \frac{8.31 \times 313}{1.20} = 2.17 \times 10^3 \text{ (kPa)}$$

$$\left[p + \frac{363.9}{(1.20)^2} \right] (1.20 - 0.04267) = 8.31 \times 313 \quad p = 1.99 \times 10^3 \text{ (kPa)}$$

2.23 在 0 °C, 11.3 mg He 盛于 1.25 dm³ 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 $n(\text{He}) = \frac{11.3}{4.00} \times 10^{-3} = 2.83 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$

$$p_{\text{理}} = \frac{nRT}{V} = \frac{2.83 \times 10^{-3} \times 8.31 \times 273}{1.25} = 5.14 \text{ (kPa)}$$

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

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

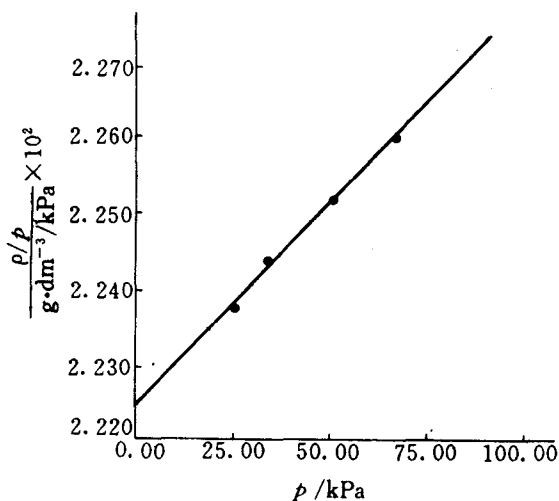
2.24 某有机卤化物, 在 0 °C, 实验测得它在不同压力下的密度数据如下表。试用外延法求该化合物的精确分子量。

p/kPa	101.3	67.54	50.65	33.76	25.33
$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.307	1.526	1.140	0.7571	0.5666

解 整理已知数据, 将所得结果列于下表中:

p/kPa	101.3	67.54	50.65	33.76	25.33
ρ/p	0.02277	0.02259	0.02251	0.02243	0.02237

根据表中数据, 作 $\frac{\rho}{p}-p$ 图, 外延至 $p \sim 0$ 时, $\frac{\rho}{p} = 0.02225$



$$M = \rho/pRT = 0.02225 \times 8.31 \times 273.2 = 50.5 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$M_r = 50.5$$

第3章 相变·液态

3.1 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 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 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 气态: O_2, H_2 液态: Cl_2, NH_3, C_4H_{10}

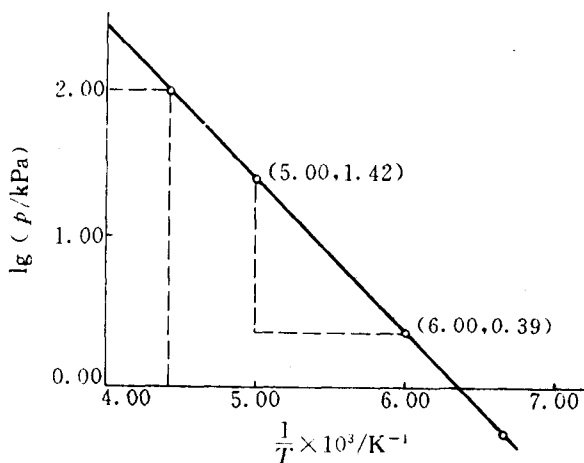
O_2 钢瓶内为高压气体,随着使用,气体分子数减少而压力下降。 Cl_2 钢瓶内为气-液共存,只要温度不变,虽使用气体,但有液体不断气化,可保持压力不变。

3.2 丙烯的蒸气压数据如下,试用作图法求: ① 丙烯的正常沸点; ② 丙烯的蒸发热。

T/K	150	200	225	250
p/kPa	0.509	26.4	98.6	276.5

解 ①

$\frac{1}{T} \times 10^3 / \text{K}^{-1}$	6.67	5.00	4.44	4.00
$\lg(p/\text{kPa})$	-0.293	1.422	1.994	2.442



作 $\lg p - \frac{1}{T} \times 10^3$ 图。当蒸气压等于外压 (101.3 kPa , 即 $\lg p = 2.006$) 时, 由图可知

$$\text{相应 } \frac{1}{T_b} \times 10^3 = 4.42\text{ K}^{-1}$$

正常沸点

$$T_b = 226\text{ K (或 } t_b = -47\text{ }^\circ\text{C)}$$

② 由图中直线斜率求 ΔH_{vap}

$$\text{斜率} = \frac{1.42 - 0.39}{(5.00 - 6.00) \times 10^{-3}}$$

$$= -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.30 R}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 19.7\text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

3.3 已知丙酮的正常沸点是 $56.5\text{ }^\circ\text{C}$, 蒸发热是 $30.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求在 $20.0\text{ }^\circ\text{C}$ 时丙酮的蒸气压

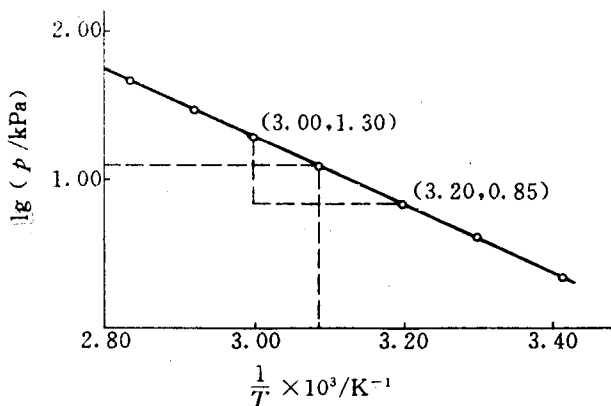
解 $\lg \frac{p_2}{101.3} = \frac{30.3 \times 10^3}{2.303 \times 8.31} \left(\frac{293.2 - 329.7}{293.2 \times 329.7} \right) \quad p_2 = 25.6\text{ (kPa)}$

3.4 参考附录 III 的数据, 作图求水的蒸发热, 并求 $51.0\text{ }^\circ\text{C}$ 时水的蒸气压。

解 由附录 III 得到下列数据:

$t/^\circ\text{C}$	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0
T/K	293	303	313	323	333	343	353
$\frac{1}{T} \times 10^3/\text{K}^{-1}$	3.41	3.30	3.19	3.10	3.00	2.92	2.83
p/kPa	2.34	4.24	7.38	12.33	19.92	31.16	47.34
$\lg(p/\text{kPa})$	0.369	0.627	0.868	1.09	1.30	1.49	1.68

作 $\lg p - \frac{1}{T} \times 10^3$ 图。



由图直线斜率求 ΔH_{vap} , 即

$$\frac{1.30 - 0.85}{(3.00 - 3.20) \times 10^{-3}} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.30R}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 43 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$t = 51^\circ\text{C} \text{ 时 } \lg p = 1.10 \quad p = 13 \text{ (kPa)}$$

3.5 在青藏高原某山地, 测得水的沸点为 93°C , 估计该地大气压是多少?

解 由 3.4 题知, 水的 $\Delta H_{\text{vap}} = 43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\lg \frac{p_2}{101.3} = \frac{43 \times 10^3}{2.303 \times 8.31} \left(\frac{366 - 373}{366 \times 373} \right)$$

$$p_2 = 78 \text{ (kPa)}, \quad \text{即此处的大气压为 } 78 \text{ (kPa)}$$

3.6 在一个体积为 482 cm^3 的密闭容器里有 0.105 g 水。在 50.0°C 时, 其中蒸气和液体各是多少?

$$\text{解 若全部气化, 则 } p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.105/18.0 \times 8.31 \times 323}{0.482} = 32.5 \text{ (kPa)}$$

已知 50°C 时, 水的蒸气压 = 12.3 kPa , 水不能全部气化, 容器内气液共存。

$$m(\text{气}) = \frac{pVM}{RT} = \frac{12.3 \times 0.482 \times 18.0}{8.31 \times 323} = 0.040 \text{ (g)}$$

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

3.7 实验测定液态溴在 25.0°C 的饱和蒸气密度是 $0.00194 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 计算液溴在 25.0°C 时的蒸气压。

$$\text{解 } p = \frac{\rho RT}{M} = \frac{0.00194 \times 10^3 \times 8.31 \times 298}{79.9 \times 2} = 30.1 \text{ (kPa)}$$

3.8 “0 °C 以下, 100 °C 以上, H₂O 都不能以液态存在”, 这种说法对吗?

解 不对。纯组分物质以何种状态存在, 不只是取决于温度, 还取决于压力。

3.9 在 20 °C, 恒定外压条件下, 若有 1.0 dm³ 含饱和水蒸气的空气通过“焦性没食子酸”溶液后, 其中 O₂ 全部被吸收, 求剩余气体的总体积是多少? 干燥空气成分 O₂ 为 21%, N₂ 为 79% (忽略焦性没食子酸对饱和水蒸气压的影响)。

解 湿空气通过焦性没食子酸后, 其中 O₂ 被吸收了。因总压不变, 总体积缩小后, 为了保持 20 °C 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 N₂ 气分子数没有变化, 故可以对 N₂ 气应用分压定律或波义耳定律, 求剩余气体总体积 (V_x):

$$[p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O})] \times 0.79 \times 1.0 = [p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O})] V_x$$
$$V_x = 0.79 \text{ (dm}^3\text{)}$$

3.10 在 100 °C、100 kPa 下, 将 300 cm³ H₂ 和 100 cm³ O₂ 混合, 点燃起反应, 并维持压力不变。问:

① 若降温到 97 °C 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?

若原混合气含 200 cm³ H₂ 和 100 cm³ O₂, 起反应后, 也冷却到 97 °C, 情况和前者有何不同?

解 ① $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$



反应后余 100 cm³ H₂, 生成 200 cm³ H₂O, 即

$$V_{\text{总}} = 300 \text{ cm}^3$$

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:

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

它小于 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

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} = \frac{300 \times 370}{373} = 298 \text{ (cm}^3\text{)}$$

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

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

若 200 cm³ H₂ 和 100 cm³ O₂ 反应, 则全部生成 200 cm³ H₂O, 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。

3.11 在 120 °C, 5.0 dm³ 密闭容器中有 2.5 g 水。

① 用计算说明 H₂O 完全以气态存在; ② 冷却到什么温度, 水汽开始凝聚为液态。

解 ① $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2.5}{18} = 0.14 \text{ (mol)}$

$$\text{设完全汽化时, } p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{nRT}{V} = \frac{0.14 \times 8.31 \times 393}{5.0} = 91 \text{ (kPa)}$$

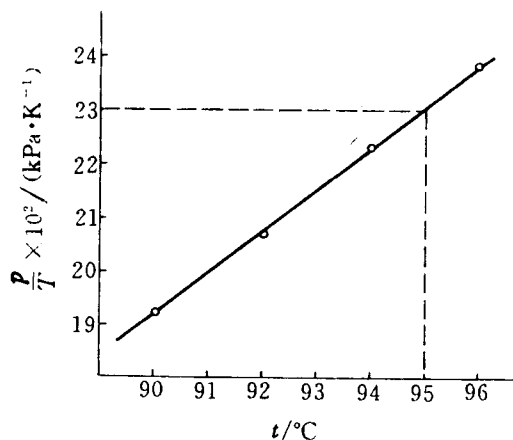
91 kPa < 199 kPa (120 °C 水的饱和蒸气压), 故 H₂O 以气态存在。

② 120℃, 0.14 mol 的水汽压力在逐渐冷却, 开始凝结前按照理想气体定律改变:

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V} = \frac{0.14 \times 8.31}{5.0} = 0.23 \text{ (常数)}$$

它是不随温度而变化的。当开始有液相出现时, 此压力又等于该温度下水的饱和蒸气压 $p(\text{H}_2\text{O})$ 。按附录 III $p(\text{H}_2\text{O})-t$ 表中数据, 作出 $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{T}-t$ 图如下:

$t/^\circ\text{C}$	90	92	94	96
$\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{T}/(\text{kPa} \cdot \text{K}^{-1})$	0.193	0.207	0.222	0.238



求得 $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{T} = 0.23$ 时的温度为 95℃, 此即水汽凝聚为液相的温度。

3.12 参考水的蒸气压数据和水的气化曲线(原教材图 3.7 和表 3.3)判断, 在下述条件下水的存在状态各是什么?

$t/^\circ\text{C}$	15	20	30	30
p/kPa	1.71	4.07	2.00	4.24
存在状态	①	②	③	④

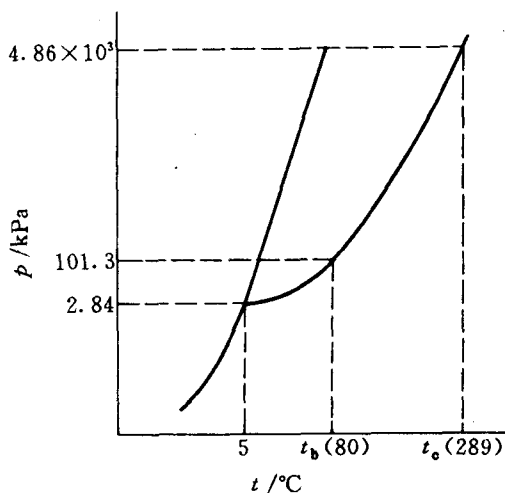
答 存在状态: ①气-液共存; ②液; ③气; ④气-液共存。

3.13 国际单位制里, 热力学温标选水的三相点为标准, 而不用水的冰点和沸点, 为什么?

答 因为三相点是纯水在水蒸气压下的凝固点, 气、液、固三相都是纯净的水, 这是个稳定不变的状态; 而冰点(沸点)是在 101.3 kPa 被空气饱和的水的凝固点(沸腾温度), 其数值会因外界条件的不同而略有差异。显然, 把稳定不变的状态选作标准点当然要好。

3.14 已知苯的临界点是 289℃, 4.86 MPa, 沸点是 80℃; 三相点是 5℃, 2.84 kPa; 在三相点, 液态苯的密度是 $0.894 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 固态苯的密度是 $1.005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。根据上述数据画出苯在 0—300℃范围内的相图(参照原教材图 3.11, 坐标可以不按比例)。

解



3.15 0.100 mol H_2 和 0.050 mol O_2 在一个 20.0 dm^3 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 , 试求容器中的压力。

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

若生成的水全部气化, 则

$$p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.100 \times 8.31 \times 300}{20.0} = 12.5 \text{ (kPa)}$$

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 4 章 溶 液

4.1 现需 1500 g 86% (质量) 的酒精作溶剂。实验室存有含量为 70% 的回收酒精和 95% 的酒精, 应各取多少进行配制?

解 设需 70% 回收酒精 x 克, 则

$$1500 \times 86\% = x \times 70\% + (1500 - x) \times 95\% \quad x = 540(\text{g})$$

即需 70% 回收酒精 540g, 需 95% 市售酒精 $1500 - 540 = 960$ (g)

4.2 腐蚀印刷线路版常用 35% 的 FeCl_3 溶液, 怎样用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制 1.5 kg 这种溶液? 这种溶液的摩尔百分数是多少?

$$\text{解 } m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1.5 \times 35\% \times \frac{M(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{M(\text{FeCl}_3)} = 1.5 \times 35\% \times \frac{270}{162} = 0.88 \text{ (kg)}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1.5 - 0.88 = 0.6 \text{ (kg)}$$

$$\text{此溶液中 } n(\text{FeCl}_3) = \frac{1.5 \times 10^3 \times 0.35}{162} = 3.2 \text{ (mol)}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.5 \times 10^3 \times (1 - 0.35)}{18} = 54 \text{ (mol)}$$

$$x(\text{FeCl}_3) = \frac{n(\text{FeCl}_3)}{n(\text{FeCl}_3) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{3.2}{3.2 + 54} = 0.056 = 5.6\%$$

4.3 下列几种商品溶液都是常用试剂, 分别计算它们的物质的量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 和摩尔分数:

① 浓盐酸 含 HCl 37%, 密度 $1.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

② 浓硫酸 含 H_2SO_4 98%, 密度 $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

③ 浓硝酸 含 HNO_3 70%, 密度 $1.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

④ 浓氨水 含 NH_3 28%, 密度 $0.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

解

$$\text{① } c(\text{HCl}) = \frac{1000 \times 1.19 \times 37\%}{36.5} = 12 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)} \quad x(\text{HCl}) = \frac{37/36.5}{37/36.5 + 63/18} = 0.22$$

$$\text{② } c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1000 \times 1.84 \times 98\%}{98} = 18 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)} \quad x(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98/98}{98/98 + 2/18} = 0.90$$

$$\text{③ } c(\text{HNO}_3) = \frac{1000 \times 1.42 \times 70\%}{63} = 16 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)} \quad x(\text{HNO}_3) = \frac{70/63}{70/63 + 30/18} = 0.40$$

$$\text{④ } c(\text{NH}_3) = \frac{1000 \times 0.90 \times 28\%}{17} = 15 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)} \quad x(\text{NH}_3) = \frac{28/17}{28/17 + 72/18} = 0.29$$

4.4 将 1.2 dm^3 氨气 (20°C , 120 kPa) 溶于水并冲稀到 250 cm^3 , 求此溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

$$\text{解 } n(\text{NH}_3) = \frac{pV}{RT} = \frac{120 \times 1.2}{8.31 \times 293} = 0.059 \text{ (mol)}$$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{0.059}{0.25} = 0.24 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$