

● 高校经典教材配套辅导系列

无机化学

习题精解

雷家珩 主编

涵盖课程重点

精炼方法技巧

精解课后习题



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

高校经典教材配套辅导系列

无机化学习题精解

主编 雷家珩

参编 郭丽萍 徐 瑛

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

图书在版编目(CIP)数据

无机化学习题精解/雷家珩主编. —成都:西南交通大学出版社, 2004. 9

ISBN 7-81057-978-9

I. 无… II. 雷… III. 无机化学—高等学校—解题 IV. O61—44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 097421 号

无机化学习题精解

主编 雷家珩

*

责任编辑 陈关刘

封面设计 众 邦

西南交通大学出版社出版发行

(成都二环路北一段 111 号 邮政编码:610031 发行部电话:87600564)

<http://press.swjtu.edu.cn>

E-mail: cbsxx@swjtu.edu.cn

华中师范大学印刷厂印刷

*

开本: 787mm×960mm 1/16 印张: 14.5

总字数: 246 千字 印数: 1—6 400 册

2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月第 1 次印刷

ISBN 7-81057-978-9/O·084

定价: 22.00 元

版权所有 盗版必究 举报电话: (028)87600562

前 言

基础化学是化工、材料、环境、资源等专业的主要基础课程。1996年以来,随着教育部专业目录的调整,大学本科专业的总学时数锐减,基础化学的学时数也相应压缩。但随着科学技术的发展,基础化学又需要更新和充实新的教学内容。因此,近年来,国内高校工科基础化学的教学普遍遇到困难。广大教师和学生迫切需要与教材配套的教学指导书、题解等以帮助学生学习和理解教学内容。

本书就是在这种背景下应运而生的。本书以高等教育出版社出版的大连理工大学无机化学教研室编写的《无机化学》第四版为对象,对该书各章的知识要点、难点进行了总结和分析,特别是对元素化学各章的学习要求进行了较详细的叙述,并对各章习题进行了解析。

本书由武汉理工大学雷家珩教授、郭丽萍教授和徐瑛副教授主持编写,其中徐瑛副教授负责前11章知识要点和难点的编写工作。参加本书工作的还有刘为、张惠玲、杨顺林。另外谭芳也参加了部分文稿的编校工作。

由于编者的水平有限,时间也比较短促,本书的错误和不当之处在所难免,希望读者提出宝贵意见。

编 者

2004年7月

于武昌马房山

目 录

第一章 气体	(1)
1. 知识要点.....	(1)
2. 重点提示.....	(2)
3. 习题精解.....	(2)
第二章 热化学	(11)
1. 知识要点.....	(11)
2. 重点提示.....	(13)
3. 习题精解.....	(13)
第三章 化学动力学基础	(25)
1. 知识要点.....	(25)
2. 重点提示.....	(27)
3. 习题精解.....	(27)
第四章 化学平衡 焓和 Gibbs 函数	(41)
1. 知识要点.....	(41)
2. 重点提示.....	(46)
3. 习题精解.....	(46)
第五章 酸碱平衡	(62)
1. 知识要点.....	(62)
2. 重点提示.....	(64)
3. 习题精解.....	(65)
第六章 沉淀—溶解平衡	(87)
1. 知识要点.....	(87)
2. 重点提示.....	(88)
3. 习题精解.....	(88)
第七章 氧化还原反应 电化学基础	(100)
1. 知识要点.....	(100)
2. 重点提示.....	(103)
3. 习题精解.....	(103)
第八章 原子结构	(120)
1. 知识要点.....	(120)
2. 重点提示.....	(121)
3. 习题精解.....	(122)

第九章 分子结构	(130)
1. 知识要点.....	(130)
2. 重点提示.....	(133)
3. 习题精解.....	(133)
第十章 固体结构	(140)
1. 知识要点.....	(140)
2. 重点提示.....	(144)
3. 习题精解.....	(145)
第十一章 配合物结构	(151)
1. 知识要点.....	(151)
2. 重点提示.....	(153)
3. 习题精解.....	(153)
第十二章 s 区元素	(161)
1. 知识要点.....	(161)
2. 习题精解.....	(161)
第十三章 p 区元素(一)	(170)
1. 知识要点.....	(170)
2. 习题精解.....	(171)
第十四章 p 区元素(二)	(180)
1. 知识要点.....	(180)
2. 习题精解.....	(181)
第十五章 p 区元素(三)	(188)
1. 知识要点.....	(188)
2. 习题精解.....	(189)
第十六章 d 区元素(一)	(196)
1. 知识要点.....	(196)
2. 习题精解.....	(197)
第十七章 d 区元素(二)	(211)
1. 知识要点.....	(211)
2. 习题精解.....	(211)
第十八章 f 区元素	(222)
1. 知识要点.....	(222)
2. 习题精解.....	(222)

第一章 气 体

【知识要点】

1. 理想气体状态方程式

理想气体是一种假想的气体,其分子本身不占有空间,分子间无相互作用力。对于一定量(n mol)的理想气体,其温度(T)、压力(p)和体积(V)之间满足如下方程

$$pV = nRT$$

式中 p 的单位为 Pa, V 为 m^3 , T 为 K, n 为 mol, 摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

利用理想气体状态方程不仅可进行相关的计算,还可以利用气体的密度计算气态物质的摩尔质量或相对分子质量。

对于温度不太低,压力不太高的大部分实际气体,理想气体状态方程也是适用的。

2. 分压定律

分压定律总结了气体混合物中各组分气体分压与总压的关系。其要点包括:

(1) 根据理想气体状态方程,混合气体中某组分气体 B 的分压 p_B ,等于相同温度下,该组分气体单独占有混合气体体积 V 时所产生的压力。即 $p_B = \frac{n_B RT}{V}$
混合气体的总压 p 等于各组分气体的分压 p_B 之和: $p = p_1 + p_2 + \cdots = \sum_B p_B$

(2) p_B 与混合气体总压 p 的关系为: $p_B = \frac{n_B}{n} p = x_B p$

式中 x_B 为组分 B 的物质的量分数,又称为摩尔分数。

(3) 分体积定律

混合气体中某组分气体 B 的分体积 V_B 是指该组分气体具有与混合气体相同温度 T 和压力 p 时所占有的体积。即 $V_B = \frac{n_B RT}{p}$

分体积定律指出,混合气体的总体积 V 等于各组分气体的分体积之和:

$$V = V_1 + V_2 + \cdots = \sum_B V_B$$

$$\therefore V_B = x_B V$$

必须注意:在使用理想气体状态方程式时,若压力为分压,则体积是混合气体的总体积;若压力为总压,则体积是混合气体的分体积。

3. 气体分子运动论

气体分子运动论从微观上定量地描述了气体的宏观行为。由气体分子运动论

和相关力学定律可以推导出理想气体状态方程式,进而得到计算气体分子运动的方均根速度 v_{rms} 公式

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

由此可推导出气体扩散定律 (Graham's Law): 同温同压下, 不同气体的扩散速度 v 与气体密度 ρ (或摩尔质量 M) 的平方根成反比

$$\frac{v_{\text{rms}}(\text{A})}{v_{\text{rms}}(\text{B})} = \sqrt{\frac{\rho(\text{B})}{\rho(\text{A})}} = \sqrt{\frac{M(\text{B})}{M(\text{A})}}$$

常用于分离不同气体和求算气体的摩尔质量。

4. 理想气体只是一种假想的气体物理模型

真实气体分子间不仅存在作用力, 分子本身还占有一定体积。因此, 若要较精确地讨论气体状态, 必须对理想气体状态方程进行修正。比较有名的半经验公式为 van der Waals 方程式

$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

式中 a 、 b 分别是气体压力和体积校正的相关参量, 称为 van der Waals 常量。

通常可以把高温或低压下的真实气体近似看作理想气体。无机化学中研究气体状态变化时除特别指明外, 一般把系统中的气体视为理想气体。

【重点提示】 1. 理想气体状态方程式

2. Dalton 分压定律

【习题精解】

1. 成年人每次呼吸时吸进大约为 500 ml 空气, 若其压力为 100 kPa, 温度为 20 °C, 则其中有多少氧分子?

解: 已知 $p = 100 \text{ kPa} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V = 500 \text{ ml} = 5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, $T = 293.15 \text{ K}$

根据理想气体状态方程 $PV = nRT$, 可得:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \times 10^5 \times 5 \times 10^{-4}}{8.314 \times 293.15} \text{ mol} = 0.0205 \text{ mol}$$

又空气中氧气量为 21%, 故氧分子数为:

$$6.022 \times 10^{23} \times 0.0205 \times 21\% = 2.6 \times 10^{21}$$

2. 汽车发动机的气缸体积为 0.500 L。如果用汽油蒸汽和空气的混合物充至压力为 0.10 MPa。假定温度恒定, 将混合气体压缩至 57 ml (点火之前), 则其压力为多少?

解: 已知 $T_1 = T_2$, $p_1 = 0.10 \text{ MPa} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_1 = 500 \text{ ml} = 5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, $V_2 = 57 \text{ ml} = 5.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3$

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$, 可得: $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$\text{所以 } p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{1 \times 10^5 \times 5 \times 10^{-4}}{5.7 \times 10^{-5}} \text{ Pa} = 8.8 \times 10^5 \text{ Pa}$$

3. 潜水员的肺中可容纳 6.0L 空气,在某深海中的压力为 980 kPa。在温度 37℃ 条件下,如果潜水员很快升至水面,压力为 100 kPa,则他的肺将膨胀至多大体积? 这样安全吗?

解: 已知 $T_1 = T_2$, $p_1 = 980 \text{ kPa} = 9.8 \times 10^5 \text{ Pa}$,

$$V_1 = 6.0 \text{ L} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3, p_2 = 100 \text{ kPa} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

根据理想气体状态方程可得: $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$\text{所以 } V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{9.8 \times 10^5 \times 6.0 \times 10^{-3}}{1 \times 10^5} \text{ L} = 59 \text{ L}$$

即潜水员升至水面时,肺中的空气的体积膨胀到将近原来体积的十倍大,这样显然不安全。

4. 氧气钢瓶的容积为 40.0L,压力为 10.1MPa,温度为 27℃。计算钢瓶中氧气的质量。

解: 已知 $p = 10.1 \text{ MPa} = 1.01 \times 10^7 \text{ Pa}$, $V = 40.0 \text{ L} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$,

$T = 300.15 \text{ K}$

利用理想气体状态方程式 $pV = nRT$ 作近似处理,可得:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.01 \times 10^7 \times 4.0 \times 10^{-2}}{8.314 \times 300.15} \text{ mol} = 162 \text{ mol}$$

故氧气质量 $m(\text{O}_2) = 162 \times 32.0 \text{ g} = 5180.0 \text{ g} = 5.18 \text{ kg}$

5. 丁烷 C_4H_{10} 是一种易液化的气体燃料,计算在 23℃,90.6KPa 下,丁烷气体的密度。

解: 已知 $T = 296.15 \text{ K}$, $p = 90.6 \text{ KPa} = 9.06 \times 10^4 \text{ Pa}$

C_4H_{10} 的摩尔质量 $M = 58.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$,可得:

$$pV = \frac{m}{M}RT = \frac{\rho V}{M}RT$$

$$\begin{aligned} \text{所以丁烷的密度为 } \rho &= \frac{pM}{RT} = \frac{9.06 \times 10^4 \times 58.0}{8.314 \times 296.15} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} = 2.14 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \\ &= 2.14 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

6. 某气体化合物是氧化物,其中含氮的质量百分数为

$\omega(\text{N}) = 30.5\%$; 今有一容器中装有该氧化物的质量是 4.107g,其体积为 0.500L,压力为 202.65kPa,温度为 0℃。试求:

(1) 在标准状况下,该气体的密度;

(2) 该气体的相对分子质量 M_r 和化学式。

解：设氮的氧化物分子式为 N_xO_y

又已知 $m = 4.107\text{g}$, $V = 0.500 \times 10^{-3}\text{m}^3$, $p = 202.65\text{kPa}$, $T = 273.15\text{K}$

(1) S.T.P 条件下

$$V = \frac{202.65}{101.325} \times 0.500 = 1.00\text{L} = 1.00 \times 10^{-3}\text{m}^3$$

所以该气体的密度

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4.107 \times 10^3}{1.00 \times 10^3} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = 4.11 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$(2) p = \frac{\rho}{M} RT$$

$$\text{故 } M_r = \frac{\rho}{p} RT = \left(\frac{4.107 \times 10^3}{101.325} \times 8.314 \times 273.15 \right) \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 92.0 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \text{ 根据题意 } \begin{cases} 14x/(14x+16y) = 0.305, \\ 14x+16y = 92.0 \end{cases}$$

①

②

$$\text{联立①,②解之得 } \begin{cases} x=2 \\ y=4 \end{cases}$$

故氮的氧化物的分子式为 N_2O_4 。

7. 在 0.237g 某碳氢化合物中, 其 $\omega(\text{C}) = 80.0\%$, $\omega(\text{H}) = 20.0\%$ 。 22°C , 756.8mmHg 下, 体积为 191.7mL 。确定该化合物的化学式。

$$\text{解: 已知 } p = 756.8\text{mmHg} = \frac{756.8}{760} \times 101.325\text{Pa} = 101\text{kPa}$$

$$V = 191.7\text{mL} = 1.917 \times 10^{-4}\text{m}^3, T = 295.15\text{K}, m = 0.237\text{g}$$

$$\text{根据理想气体状态方程 } PV = nRT, \text{ 可得: } pV = \frac{m}{M} RT$$

$$\begin{aligned} \text{所以该化合物的摩尔质量 } M &= \frac{mRT}{pV} \\ &= \frac{0.237 \times 8.314 \times 295.15}{101 \times 10^3 \times 1.917 \times 10^{-4}} \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 30.0 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{所以相应化合物化学式中 } n(\text{C}) = \frac{30 \times 80\%}{12} \approx 2$$

$$n(\text{H}) = \frac{30 \times 20\%}{1} \approx 6$$

故该化合物的化学式为: C_2H_6

8. 在火星赤道附近中午时, 温度为 20°C , 火星大气的主要成分是 CO_2 , 其压力约为 5mmHg , 则其为多少千帕? 相同温度下火星上的 CO_2 与地球上的 CO_2 (干空气

中, $x(\text{CO}_2) = 0.000\ 33$) 相比, 何者更接近理想气体?

解: 火星大气中的 CO_2 压力为:

$$p_1 = \left(\frac{5}{760} \times 101.325\right) \text{ kPa} = 0.667 \text{ kPa}$$

相同的温度下地球上的 CO_2 的压力为:

$$p_2 = (101.325 \times 0.000\ 33) \text{ kPa} = 0.033 \text{ kPa}$$

根据压力越低, 越接近理想气体的规律, 地球上的大气中的 CO_2 更接近于理想气体。

9. 在容积为 50.0 L 的容器中, 含有 140.0 g 的 CO 和 20.0 g 的 H_2 , 温度为 300 K。试计算: (1) CO 与 H_2 的分压;

(2) 混合气体的总压。

解: (1) 已知 $V = 5.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3$, $T = 300 \text{ K}$

$$n(\text{CO}) = \frac{140}{28} = 5.0 \text{ mol} \quad n(\text{H}_2) = \frac{20}{2.0} = 10 \text{ mol}$$

根据 $p_i = \frac{n_i RT}{V}$ 则有

$$p(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})RT}{V} = \frac{5.0 \times 8.314 \times 300}{5.00 \times 10^2} \text{ Pa} = 2.49 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)RT}{V} = \frac{10 \times 8.314 \times 300}{5.00 \times 10^2} \text{ Pa} = 4.99 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(2) 设混合气体总压为 p , 根据分压定律,

$$p = p(\text{H}_2) + p(\text{CO}) = (2.49 \times 10^5 + 4.99 \times 10^5) \text{ Pa} = 7.48 \times 10^5 \text{ Pa}$$

10. 在实验室中用排水取气法收集制取的氢气, 在 23°C , 100.5 kPa 压力下, 收集了 370.0 mL 的气体 (已知 23°C 水的饱和蒸气压为 2.800 kPa)。试求:

(1) 23°C 时该气体中氢气的分压;

(2) 氢气的物质的量;

(3) 若在收集氢气之前, 集气瓶中已充入空气 20.0 mL, 其温度也是 23°C , 压力为 100.5 kPa。收集完了时气体的总体积为 390.0 mL。问此时收集的氢气的分压是多少? 氢气的物质的量是否发生变化?

解: 已知 $p = 100.5 \text{ kPa}$ $V = 3.70 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ $T = 296.15 \text{ K}$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = 2.800 \text{ kPa}$$

$$(1) \quad p(\text{H}_2) = p - p(\text{H}_2\text{O}) = (100.5 - 2.800) \text{ kPa} = 97.7 \text{ kPa}$$

(2) 根据 $p_i V = n_i RT$ 得

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2) V}{RT} = \frac{97.7 \times 10^3 \times 3.70 \times 10^{-4}}{8.314 \times 296.15} \text{ mol} = 0.014\ 7 \text{ mol}$$

(3) 收集完氢气前后, $n(\text{N}_2)$ 不变:

$$n(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2) V_1}{RT} = \frac{(100.5 - 2.800) \times 10^3 \times 0.020 \times 10^{-3}}{8.314 \times (273.15 + 23)} \text{mol} \\ = 7.94 \times 10^{-4} \text{mol}$$

收集完氢气之后

$$p(\text{H}_2) + p(\text{N}_2) = p - p(\text{H}_2\text{O}) = (100.5 - 2.81) \text{kPa} = 97.7 \text{kPa}$$

$$\text{而 } n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2) V_2}{RT} = \frac{97.7 \times 10^3 \times 0.390 \times 10^{-3}}{8.314 \times (273.15 + 23)} \text{mol} = 0.0155 \text{mol}$$

$$n(\text{H}_2) = (0.0155 - 7.94 \times 10^{-4}) \text{mol} = 0.0147 \text{mol}$$

$$\text{此时 } \text{H}_2 \text{ 分压为: } p(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} [p(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)] \\ = \left(\frac{0.0147}{0.0155} \times 97.7 \right) \text{kPa} = 92.7 \text{kPa}$$

而收集的氢气的物质的量不发生变化。

11. 在激光放电电池中的气体是由 2.0mol CO_2 , 1.0mol N_2 和 16.0mol He 组成的混合物, 总压为 0.30MPa 。计算各组分压。

解: 已知 $n(\text{CO}_2) = 2.0 \text{mol}$, $n(\text{N}_2) = 1.0 \text{mol}$, $n(\text{He}) = 16.0 \text{mol}$,
 $n = n(\text{CO}_2) + n(\text{N}_2) + n(\text{He}) = (2.0 + 1.0 + 16.0) \text{mol} = 19.0 \text{mol}$,
 $p = 0.30 \text{MPa}$

$$\text{根据分压定律公式 } \frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n}$$

$$\text{可得: } p_B = \frac{n_B}{n} \times p$$

$$\text{所以 } p(\text{CO}_2) = \frac{2.0}{19.0} \times 0.30 \text{MPa} = 0.0316 \text{MPa}$$

$$p(\text{N}_2) = \frac{1.0}{19.0} \times 0.30 \text{MPa} = 0.0158 \text{MPa}$$

$$p(\text{He}) = \frac{16.0}{19.0} \times 0.30 \text{MPa} = 0.2526 \text{MPa}$$

12. 金星(太白星)表面大气压力为 $9.2 \times 10^3 \text{kPa}$ 。其中 $\varphi(\text{CO}_2) = 96.5\%$, $\varphi(\text{N}_2) = 3.5\%$ 及少量其他气体。计算 CO_2 和 N_2 的摩尔分数和分压。

解: 已知 $\varphi(\text{CO}_2) = 96.5\%$, $\varphi(\text{N}_2) = 3.5\%$, $p = 9.2 \times 10^3 \text{kPa}$

由于同温、同压下, $\varphi_B = x_B$

所以 $x(\text{CO}_2) = \varphi(\text{CO}_2) = 96.5\%$

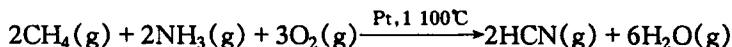
$$x(\text{N}_2) = \varphi(\text{N}_2) = 3.5\%$$

又由 $p_B = x_B p$

可得: $p(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2)p = 96.5\% \times 9.2 \times 10^3 \text{ kPa} = 8.88 \times 10^3 \text{ kPa}$

$p(\text{N}_2) = x(\text{N}_2)p = 3.5\% \times 9.2 \times 10^3 \text{ kPa} = 3.2 \times 10^3 \text{ kPa}$

13. 氰化氢(HCN)气体是用甲烷和氨作原料制造的。反应如下:



如果反应物和产物的体积是在相同温度和相同压力下测定的。计算:

(1) 与 3.0L CH_4 反应需要氨的体积;

(2) 与 3.0L CH_4 反应需要氧气的体积;

(3) 当 3.0L CH_4 完全反应后,生成的 $\text{HCN}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 体积。

解: (1) 已知 $V(\text{CH}_4) = 3.0\text{L}$, $\frac{n(\text{CH}_4)}{n(\text{NH}_3)} = \frac{2}{2} = 1$

根据分体积定律 $\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n}$, 可得:

$$\frac{V(\text{NH}_3)}{V(\text{CH}_4)} = \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{CH}_4)} = 1$$

所以 $V(\text{NH}_3) = V(\text{CH}_4) = 3.0\text{L}$

(2) 已知 $V(\text{CH}_4) = 3.0\text{L}$, $\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{CH}_4)} = \frac{3}{2}$

根据分体积定律可得: $\frac{V(\text{O}_2)}{V(\text{CH}_4)} = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{CH}_4)} = \frac{3}{2}$

所以 $V(\text{O}_2) = \frac{3}{2} V(\text{CH}_4) = (\frac{3}{2} \times 3.0)\text{L} = 4.5\text{L}$

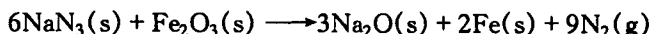
(3) 由于 $\frac{n(\text{CH}_4)}{n(\text{HCN})} = \frac{2}{2} = 1$, $\frac{n(\text{CH}_4)}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}$

根据分体积定律 $\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n}$ 可得:

$$V(\text{HCN}) = V(\text{CH}_4) = 3.0\text{L}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 3 V(\text{CH}_4) = 3 \times 3.0 = 9.0\text{L}$$

14. 为了行车安全,可在汽车上装备气袋,以便遭到碰撞时使司机不受到伤害。这种气袋是用氮气充填的,所用氮气是由叠氮化钠与三氧化二铁在火花的引发下反应生成的。总反应为:



在 25°C , 748mmHg 下,要产生 75.0L 的 N_2 需要叠氮化钠的质量是多少?

解: 已知 $T = 298.15\text{K}$, $V(\text{N}_2) = 75.0\text{L} = 0.075\text{m}^3$

$p = 748\text{mmHg} = (748 \times 0.133\ 3 \times 10^3)\text{Pa} = 9.97 \times 10^4\text{Pa}$

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$, 可得:

$$n(\text{N}_2) = \frac{pV(\text{N}_2)}{RT} = \frac{9.9708 \times 10^4 \times 0.075}{8.314 \times 298.15} \text{mol} = 3.02 \text{mol}$$

$$\text{又知 } \frac{n(\text{NaN}_3)}{n(\text{N}_2)} = \frac{6}{9} = \frac{2}{3}$$

$$\text{所以 } n(\text{NaN}_3) = \frac{2}{3} n(\text{N}_2) = \left(\frac{2}{3} \times 3.02\right) \text{mol} = 2.01 \text{mol}$$

故所需的叠氮化钠 $m(\text{NaN}_3) = (2.011 \times 65) \text{g} = 131 \text{g}$

15. 某混合气体中含有 $4.5 \text{mol Br}_2(\text{g})$ 和 $33.1 \text{mol F}_2(\text{g})$ 。(1) 计算 $x(\text{Br}_2)$; (2) 混合物被加热到 150°C 以上, 发生反应: $\text{Br}_2(\text{g}) + 5\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{BrF}_5(\text{g})$; 当生成 $2.2 \text{mol BrF}_5(\text{g})$ 时, 反应停止。确定此时的 $x(\text{Br}_2)$ 。

$$\text{解: (1) 由 } x(\text{Br}_2) = \frac{n(\text{Br}_2)}{n} \text{ 可得: } x(\text{Br}_2) = \frac{4.5}{4.5 + 33.1} = 0.12$$

(2) 当生成 $2.2 \text{mol BrF}_5(\text{g})$ 时, 对于反应:

	$\text{Br}_2(\text{g}) + 5\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{BrF}_5(\text{g})$		
初态 (mol)	4.5	33.1	0
反应 (mol)	1.1	5.5	2.2
终态 (mol)	3.4	27.6	2.2

$$\text{所以 } x(\text{Br}_2) = \frac{n(\text{Br}_2)}{n} = \frac{3.4}{3.4 + 27.6 + 2.2} = 0.10$$

16. 一个人每天呼出的 CO_2 相当于标准状况下的 $5.8 \times 10^2 \text{L}$ 。在空间站的密封舱中, 宇航员呼出的 CO_2 用 $\text{LiOH}(\text{s})$ 吸收。写出该反应方程式, 并计算每个宇航员每天需要 LiOH 的质量。

解: 反应方程式为: $2\text{LiOH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

已知在标准状况下, $V(\text{CO}_2) = 5.8 \times 10^2 \text{L}$

$$\text{所以 } n(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{22.4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{5.8 \times 10^2 \text{L}}{22.4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 26 \text{mol}$$

$$\text{由上述方程式可知: } \frac{n(\text{LiOH})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{2}{1} = 2$$

$$\text{所以 } n(\text{LiOH}) = 2n(\text{CO}_2) = 2 \times 25.89 \text{mol} = 52 \text{mol}$$

故所需的 LiOH 为: $m(\text{LiOH}) = 51.78 \times 24 \text{g} = 1242 \text{g} = 1.24 \text{kg}$

- * 17. 地球上物体的逃逸速度为 $112 \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计算 He , Ar , Xe 在 2000K 的方均根速度。由计算结果可帮助你了解为什么大气中 He 的丰度(含量)最小。

解: 已知 $T = 2000 \text{K}$

根据公式 $\frac{1}{3}MV^2 = RT$ 可得:

$$V_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\text{所以 } V_{\text{rms}}(\text{He}) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 2\,000}{4.002\,6 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 3.53 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{rms}}(\text{Ar}) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 2\,000}{39.948 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.12 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{rms}}(\text{Xe}) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 2\,000}{131.29 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 6.16 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

由计算可知, He 的方均根速度最大, 故逃离地球的 He 比较多, 其丰度最小; 但元素在地壳中的丰度不仅取决于逃逸速度, 还和物质的衰变等因素有关。

*18. 有 25.0°C , 1.000L , $0.500\,0\text{mol N}_2$ 。

- (1) 按理想气体状态方程式计算 N_2 的压力;
- (2) 根据 van der Waals 方程式计算 N_2 的压力;
- (3) 比较两者的相对偏差。

解: 已知 $T = 298.15\text{K}$, $V = 1.000\text{L} = 1.000 \times 10^{-3}\text{m}^3$, $n = 0.500\,0\text{mol}$

(1) 根据理想气体状态方程 $pV = nRT$, 可得:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{nRT}{V} = \frac{0.500\,0 \times 8.314 \times 298.15}{1.00\,0 \times 10^{-3}} \text{ kPa} \\ &= 1.239 \times 10^6 \text{ Pa} = 1\,239 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(2) 由 van der Waals 方程式 $\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

$$p_2 = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

对于 N_2 , $a = 0.140\,8 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3.913 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} p_2 &= \left[\frac{0.500\,0 \times 8.314 \times 298.15}{10^{-3} - 0.500\,0 \times 3.913 \times 10^{-5}} - 0.140\,8 \times \frac{0.500\,0^2}{(1 \times 10^{-3})^2} \right] \text{ Pa} \\ &= 1.229 \times 10^6 \text{ Pa} = 1\,229 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(3) 相对偏差为 $d_r = \frac{p_1 - p_2}{p_2} = \frac{1\,239 - 1\,229}{1\,229} = 0.008\,1 = 0.81\%$

*19. 不查表, 确定下列气体: H_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 中, 其 van der Waals 常量 b 最大的是哪一种气体?

解: 在上述分子中, C_3H_8 的分子有效体积是最大的, 因此其 Vander Waals 常量 b 最大。

- * 20. 比较 H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 的 van der Waals 常量 a , 预测分子间力最大的是哪一种气体。

解: 由表 1.1 可知 $a(\text{CO}_2) > a(\text{CH}_4) > a(\text{N}_2) > a(\text{H}_2)$, 而分子间力 $= a \left(\frac{n}{V} \right)^2$,

所以在 $\frac{n}{V}$ 相同时, CO_2 的分子间力最大。

第二章 热化学

【知识要点】

1. 热力学第一定律

热力学第一定律即能量守恒定律。封闭系统中,其数学表达式为

$$\Delta U = Q + W$$

式中 ΔU 为系统变化时热力学能 U 的变化, Q 和 W 分别为系统变化中与环境之间以热和功的形式所传递的能量。热力学规定为:系统吸热, Q 为正;系统放热, Q 为负;环境对系统作功, W 为正;系统对环境作功, W 为负。

注意:(1) 热和功不是状态函数,与过程有关。

(2) 热力学能 U 是系统的状态函数,指在不考虑系统整体运动动能和势能的情况下,系统内所有微观粒子的全部能量之和,也称为内能,其绝对值无法测定,只能确定其变化量(ΔU)。

(3) 热力学能是状态函数,故 ΔU 仅与系统的始态和终态有关,而与过程无关。

2. 化学反应热效应(反应热)

(1) 定容反应热和定压反应热

根据热力学第一定律,在非体积功为零的封闭体系中,化学反应发生在定容或定压条件下的热效应 Q_V 或 Q_p 分别等于系统热力学能的变化或焓的变化。即

$$Q_V = \Delta U$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$$

式中 Q_V 和 Q_p 分别称为定容反应热和定压反应热, H 称为焓。

(2) 焓与焓变

焓的定义 $H \equiv U + pV$

焓 H 是系统的状态函数,其绝对值无法测定。焓变(ΔH)只与系统的始态和终态有关,而与变化的途径无关。吸热反应 $\Delta H > 0$, 放热反应 $\Delta H < 0$ 。

在定温定压只做体积功的过程中,系统的摩尔焓变($\Delta_r H_m$)与摩尔热力学能变($\Delta_r U_m$)之间的关系为

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + p\Delta V_m$$

对于气态反应或有气体参加的反应,则有

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_{B(g)} RT$$