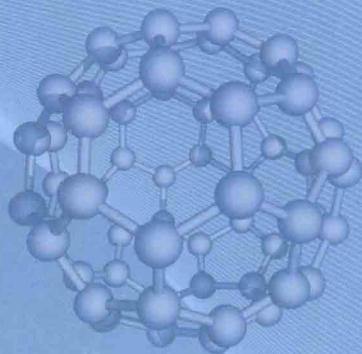


科学版学习指导系列

无机化学学习指导

王娟 田丽红 编
朱文华 王应席



科学出版社

科学版学习指导系列

无机化学学习指导

王 娟 田丽红 朱文华 王应席 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书共 24 章,其中第一至第十章为无机化学的基本原理及理论,包括物质的聚集状态、化学热力学基础、化学反应速率、化学平衡、原子结构和元素周期律、化学键与分子结构、酸碱平衡、沉淀溶解平衡、配位化合物和氧化还原反应。第十一章到第二十四章包括主族元素、非金属元素、金属通性、副族元素、镧系和锕系等。本书对无机化学基本理论和基本概念作了简明精练的归纳和总结,内容丰富,概念清晰,便于自学。本书还参考和收集了许多国内外相关教材中的习题。

本书可作为高等学校化学及相关专业本科生学习无机化学及报考硕士研究生时复习无机化学的参考教材,也可供相关专业的教师和学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学学习指导/王娟等编. —北京:科学出版社,2011

(科学版学习指导系列)

ISBN 978-7-03-032404-7

I. ①无… II. ①王… III. ①无机化学-高等学校-教学参考资料
IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 192860 号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:张克忠 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 9 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2011 年 9 月第一次印刷 印张:18

印数:1—3 000 字数:390 000

定价:36.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

本书为冯传启、杨水金、刘浩文、黄文平主编的《无机化学》(科学出版社,2010年)的配套参考书,也可单独使用。本书包括教材各章的主要公式及原理,附有例题和习题。我们希望通过各类题目的练习,培养学生严密的科学思维以及灵活运用基础知识解决实际问题的能力。

在编写本书的过程中,我们根据多年的教学经验和对问题的理解,增加了有关章节的内容,如化学平衡与化学动力学间的关系和联系,希望对学生深层次的理解提供帮助,以使他们能够融会贯通地学习科学知识。

本书的部分题目是教材中的习题,另有一些是我们多年来从事本科生教学收集的试题及国内外相关书籍中的试题。由于学生的学习能力和学习程度不同,我们在习题后附上了答案及简单说明。本书既可作为化学及相关专业本科生学习无机化学的参考教材,也可作为本科生报考硕士研究生时复习无机化学的参考书。

配套教材的编者提供了部分习题解答的素材。沈文敏同学也参加了本书的部分工作。湖北大学叶勇教授和周立群教授、中南民族大学邓克俭教授、咸宁学院孙绍发教授及湖北大学化学化工学院无机化学研究室其他老师对如何编好本书提出了许多宝贵意见并给予大力支持,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,本书难免有不足之处,欢迎同行和读者批评指正。

编 者

2011年6月于武汉

目 录

前言

第一章 物质的聚集状态	1
一、学习指导	1
(一) 物质的聚集状态	1
(二) 气体	1
(三) 液体和溶液	2
(四) 固体	3
二、例题与习题	4
(一) 例题	4
(二) 习题	14
第二章 化学热力学基础	16
一、学习指导	16
(一) 热力学第一定律	16
(二) 热化学	17
(三) 化学反应的方向	17
二、例题与习题	19
(一) 例题	19
(二) 习题	30
第三章 化学反应速率	33
一、学习指导	33
(一) 表示法	33
(二) 化学反应速率理论	33
(三) 影响化学反应速率的因素	34
(四) 化学反应机理	37
二、例题与习题	37
(一) 例题	37
(二) 习题	43
第四章 化学平衡	46
一、学习指导	46
(一) 实验平衡常数和标准平衡常数	46
(二) 化学平衡的移动	47
(三) 多重平衡	49

二、例题与习题	49
(一) 例题	49
(二) 习题	57
第五章 原子结构和元素周期律	61
一、学习指导	61
(一) 微观粒子运动的特殊性	61
(二) 原子核外电子运动状态的描述	61
(三) 原子核外电子的排布	63
(四) 元素周期表与元素基本性质的周期性	64
二、例题与习题	65
(一) 例题	65
(二) 习题	76
第六章 化学键与分子结构	78
一、学习指导	78
(一) 共价键理论	78
(二) 离子键理论	82
(三) 金属键理论	83
(四) 晶体	83
二、例题与习题	87
(一) 例题	87
(二) 习题	96
第七章 酸碱平衡	100
一、学习指导	100
(一) 酸碱理论	100
(二) 酸碱平衡计算	101
二、例题与习题	104
(一) 例题	104
(二) 习题	109
第八章 沉淀溶解平衡	115
一、学习指导	115
(一) 溶度积常数与溶解度	115
(二) 沉淀的生成、溶解与转化	116
二、例题与习题	117
(一) 例题	117
(二) 习题	131
第九章 配位化合物	133
一、学习指导	133

(一) 配位化学的基本知识	133
(二) 配位化学的化学键理论	134
二、例题与习题	139
(一) 例题	139
(二) 习题	146
第十章 氧化还原反应	151
一、学习指导	151
(一) 氧化还原反应及其方程式的配平	151
(二) 原电池与电动势	152
(三) 电池反应热力学	153
(四) 影响电极电势的因素	154
(五) 电极电势的应用	154
二、例题与习题	156
(一) 例题	156
(二) 习题	177
第十一章 氢和稀有气体	180
一、学习指导	180
(一) 氢	180
(二) 稀有气体	181
二、例题与习题	181
(一) 例题	181
(二) 习题	182
第十二章 硼族元素	184
一、学习指导	184
(一) 概述	184
(二) 硼元素的性质	184
(三) 铝元素的性质	185
(四) 镓、铟、铊元素的性质	186
二、例题与习题	186
(一) 例题	186
(二) 习题	188
第十三章 碳族元素	190
一、学习指导	190
(一) 碳元素的性质	190
(二) 硅元素的性质	191
(三) 锗、锡、铅元素的性质	191
二、例题与习题	192

(一) 例题	192
(二) 习题	196
第十四章 氮族元素	199
一、学习指导	199
(一) 概述	199
(二) 氮元素的性质	199
(三) 磷元素的性质	200
(四) 砷、锑、铋元素的性质	201
二、例题与习题	201
(一) 例题	201
(二) 习题	204
第十五章 氧族元素	207
一、学习指导	207
(一) 单质	207
(二) 化合物	208
二、例题与习题	209
(一) 例题	209
(二) 习题	212
第十六章 卤素	216
一、学习指导	216
(一) 单质	216
(二) 化合物	216
二、例题与习题	218
(一) 例题	218
(二) 习题	220
第十七章 非金属元素的通性	223
一、学习指导	223
(一) 非金属单质的分子结构	223
(二) 非离子型氢化物	223
(三) 含氧酸	224
(四) 含氧酸盐的性质	224
二、例题与习题	226
(一) 例题	226
(二) 习题	229
第十八章 金属通论	232
一、学习指导	232
(一) 金属在自然界中的存在形式	232

(二) 金属的冶炼	232
(三) 金属的晶体结构	232
(四) 化学性质	232
二、例题与习题	233
(一) 例题	233
(二) 习题	235
第十九章 碱金属和碱土金属	237
一、学习指导	237
(一) 物理及化学性质	237
(二) 氧化物及氢氧化物	237
(三) 盐类	237
二、例题与习题	238
(一) 例题	238
(二) 习题	240
第二十章 铜副族和锌副族	244
一、学习指导	244
(一) 铜副族	244
(二) 锌副族	244
二、例题与习题	245
(一) 例题	245
(二) 习题	248
第二十一章 铬副族和锰副族	253
一、学习指导	253
(一) 铬副族	253
(二) 锰副族	253
二、例题与习题	254
(一) 例题	254
(二) 习题	257
第二十二章 钛副族和钒副族	260
一、学习指导	260
(一) 钛副族	260
(二) 钒副族	260
二、例题与习题	261
(一) 例题	261
(二) 习题	263
第二十三章 铁系元素和铂系元素	265
一、学习指导	265

(一) 铁系元素	265
(二) 铂系元素	266
二、例题与习题	267
(一) 例题	267
(二) 习题	270
第二十四章 镧系元素和锕系元素	274
一、学习指导	274
(一) 镧系元素	274
(二) 锕系元素	274
二、例题与习题	275
(一) 例题	275
(二) 习题	276
参考文献	278

第一章 物质的聚集状态

一、学习指导

(一) 物质的聚集状态

在一定的温度和压力下,各种物质总是以一定的聚集状态存在,最常见的有气态、液态和固态。物质还有其他聚集状态,如等离子体,各种状态有其特有的性质。物质的状态对其化学行为有重要影响,包括化学反应进行的方向、速率和限度。

(二) 气体

1. 理想气体状态方程

理想气体是一种假想气体,是根据实际气体抽象而成的气体模型,其分子本身不占有体积,分子间没有相互作用力。理想气体的状态可以用四个物理量进行描述:物质的量(n)、压强(p)、体积(V)和热力学温度(T),这四个物理量之间的定量关系式称为理想气体状态方程:

$$pV=nRT$$

在不同的特定条件下,理想气体状态方程有不同的表达形式,几个物理量之间符合下面的经验定律:

(1) n 、 T 一定时,气体的 V 与 p 成反比,即波义耳(Boyle)定律。

$$V_1/V_2=p_2/p_1$$

(2) n 、 p 一定时,气体的 V 与 T 成正比,即查尔斯-盖·吕萨克(Charles-Gay·Lussac)定律。

$$V_1/V_2=T_1/T_2$$

(3) T 、 p 一定时,气体的 V 与 n 成正比,即阿伏伽德罗(Avogadro)定律。

$$V_1/V_2=n_1/n_2$$

理想气体状态方程还有一些变换形式:

$$pV=\frac{m}{M}RT \quad p=\frac{\rho}{M}RT$$

利用理想气体状态方程不仅可以进行一些有关气体状态的计算,还可以推算气体的密度和摩尔质量或相对分子质量。

对于温度不太高、压力不太低的大部分实际气体,理想气体状态方程也是适用的。

2. 道尔顿分压定律

(1) 道尔顿分压定律:混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i = \sum p_i$$

(2) 分压 p_i : 在相同温度下, 某组分气体单独占有混合气体总体积时所具有的压强。

$$p_i V_{\text{总}} = n_i RT$$

(3) 摩尔分数 x_i : 某组分气体的物质的量与混合气体总物质的量之比。

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = \frac{p_i}{p_{\text{总}}}$$

(4) 分体积定律: 混合气体的总体积等于各组分气体的体积之和。

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots + V_i = \sum V_i$$

(5) 分体积 V_i : 在相同温度下, 某组分气体单独存在且具有总压时所占有的体积。

$$p_{\text{总}} V_i = n_i RT$$

3. 实际气体状态方程

荷兰科学家范德华(van der Waals)综合考虑了气体分子本身体积和分子间引力两个因素, 对理想气体状态方程进行了修正, 得到实际气体的范德华状态方程, 能够在更为广泛的温度和压力范围内得到应用。

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

(三) 液体和溶液

1. 溶液浓度的表示方法

(1) 物质的量浓度: 溶质 B 的物质的量(mol)除以溶液的体积, SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

(2) 质量摩尔浓度: 溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量(kg), SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

(3) 质量分数: 溶质 B 的质量除以溶液的总质量。

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

(4) 摩尔分数: 溶质 B 的物质的量除以溶液的总物质的量。

$$x_B = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

对于稀溶液有 $n_A \gg n_B$, 所以 $n_A + n_B \approx n_A$, 则有

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{b_B \cdot m_A}{n_A} = \frac{b_B}{n_A/m_A} = \frac{b_B}{(1000m_A/M_A)/m_A} = \frac{M_A}{1000} b_B = K' b_B$$

即稀溶液中, 溶质的摩尔分数与其质量摩尔浓度成正比, K' 值因溶剂相对分子质量不同而异。

2. 稀溶液的依数性

难挥发非电解质稀溶液的依数性是指溶液的某些性质,如蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低、渗透压,与溶质的本性无关,只与溶液中溶质粒子的数目有关。利用稀溶液的依数性可以通过实验来测定溶质的相对分子质量。

1) 蒸气压下降

在一定温度下,稀溶液的饱和蒸气压 p 等于纯溶剂的饱和蒸气压 p^* 与溶剂摩尔分数的乘积,即拉乌尔(Raoult)定律。

$$p = p^* x_A$$

$$\Delta p = p^* - p = p^* (1 - x_A) = p^* x_B = p^* \cdot K'_b b_B = K_b b_B$$

即稀溶液的饱和蒸气压下降值与稀溶液的质量摩尔浓度成正比,这是拉乌尔定律的另一种表述形式。

2) 沸点升高和凝固点降低

实验结果表明,难挥发非电解质稀溶液的沸点升高、凝固点降低均与其蒸气压降低值成正比。

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0 = K'_b \Delta p = K'_b K_b b_B = K_b b_B$$

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = K''_f \Delta p = K''_f K_b b_B = K_f b_B$$

即难挥发非电解质稀溶液沸点升高的数值、凝固点降低的数值均与溶质的质量摩尔浓度成正比。 K_b 为沸点升高常数, K_f 为凝固点降低常数,它们的数值因溶剂的不同而不同,最常用的 H_2O 的 $K_b = 0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3) 渗透压

范特霍夫(van't Hoff)认为,稀溶液的渗透压与溶液的浓度和温度的关系同理想气体状态方程一致。

$$\Pi V = nRT$$

$$\Pi = cRT$$

式中, c 为物质的量浓度,SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

从范特霍夫公式可以看出,在一定条件下,难挥发非电解质稀溶液的渗透压与溶质的浓度成正比,而与溶质的本性无关。

浓溶液也有蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低现象,但定量关系不准确。

稀溶液的依数性定量关系也不适用于电解质溶液,电解质在水中解离,正、负离子间具有吸引力而相互制约,因此发挥作用的离子数少于电解质完全解离产生的离子数。

(四) 固体

固体分为晶体和非晶体两类,自然界中的固体绝大多数是晶体,只有极少数是非晶体。

根据晶体中有序排列的质点间作用力的不同,可以将晶体分成 4 种基本类型:离子晶体、原子晶体、分子晶体和金属晶体。

1. 离子晶体

离子晶体中,有序排列的质点是正离子和负离子,它们以正、负离子间的静电引力,即离子键结合而成晶体。离子晶体熔、沸点较高,在熔融状态或水溶液中是电的良好导体。

2. 原子晶体

原子晶体中,有序排列的质点是原子,原子与原子间通过共价键结合。由于共价键的强度高,因此原子晶体的熔点高、硬度大、导电性差。

3. 分子晶体

分子晶体中,有序排列的质点是分子,它们通过分子间力结合。分子晶体一般熔点低、导电性差。其分子内是共价键,与原子晶体有本质区别。

4. 金属晶体

金属晶体中,有序排列的质点是金属原子或金属离子,它们通过金属键结合。由于金属键强弱的差异,不同金属晶体的熔点、硬度等性质相差很大。

二、例题与习题

(一) 例题

【例 1-1】 敞口烧瓶在 $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所盛的气体必须加热到什么温度,才能使 $1/3$ 的气体逸出?

解 该过程是在 p 、 V 恒定的条件下进行的,已知 $T_1 = (273 + 7)\text{K} = 280\text{K}$ 。

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$,可得 $n_1RT_1 = n_2RT_2$,即 $n_1T_1 = n_2T_2$ 。又由于

$$n_2 = \left(1 - \frac{1}{3}\right)n_1 = \frac{2}{3}n_1$$

因此

$$T_2 = \frac{3}{2}T_1 = \frac{3}{2} \times 280 = 420(\text{K}) = 147(^{\circ}\text{C})$$

【例 1-2】 已知一气筒在 $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 30.0 atm ^① 时含 480 g O_2 。若此筒被加热到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后开启阀门(温度保持在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$),一直到气体压强降到 1.00 atm 时,共放出多少克 O_2 ?

解 该过程是在 V 恒定的条件下进行的,已知

$$T_1 = 273 + 27 = 300(\text{K}) \quad T_2 = 273 + 100 = 373(\text{K}) \quad m_1 = 480\text{ g}$$

^① $1\text{ atm} = 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$,下同。

根据 $pV = \frac{m}{M}RT$, 可得

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{m_1 T_1}{m_2 T_2}$$

$$m_2 = \frac{T_1 p_2}{T_2 p_1} m_1 = \frac{300 \times 1.00}{373 \times 30.0} \times 480 = 12.9(\text{g})$$

则放出气体质量为

$$\Delta m = m_1 - m_2 = 480 - 12.9 = 467.1(\text{g})$$

【例 1-3】 某气体化合物是氮的氧化物, 其中含氮的质量分数 $w_N = 30.5\%$, 若在一个体积为 0.500 L 的容器中充有 4.107 g 该氮氧化物, 压强为 202.65 kPa , 温度为 273 K , 试求:

- (1) 标准状况下, 该气体的密度。
- (2) 该氮氧化物的摩尔质量和化学式。

解 (1) 由于该氮氧化物的摩尔质量未知, 因此无法根据 $p = \frac{\rho}{M}RT$ 计算其密度。

而该过程 n, T 一定, 根据波义耳定律, 可求标准状况下该气体的体积。

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{202.65 \times 1000}{101.325 \times 1000} \times 0.500 = 1.00(\text{L}) = 1.00 \times 10^{-3}(\text{m}^3)$$

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

(2) 根据 $pV = \frac{m}{M}RT$, 得

$$M = \frac{m}{pV} RT = \frac{4.107}{202.65 \times 1000 \times 0.500 \times 10^{-3}} \times 8.314 \times 273 = 92.0(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

设该气体的化学式为 N_xO_y , 则

$$x = \frac{92.0 \times 30.5\%}{14.0} = 2.00$$

$$y = \frac{92.0 \times 69.5\%}{16.0} = 4.00$$

所以该氮氧化物的化学式为 N_2O_4 。

【例 1-4】 有两个容器 A 和 B, 各装有 O_2 和 N_2 。在 25°C 时, 容器 A: O_2 体积 500 mL , 压强 1.0 atm ; 容器 B: N_2 体积 500 mL , 压强 0.5 atm 。现将 A 和 B 容器相连, 使气体互相混合, 计算:

- (1) 混合后的总压。
- (2) 每一种气体的分压。
- (3) 在此混合物中 O_2 所占的摩尔分数。

解 该过程 n, T 一定, 根据波义耳定律, 有

$$p_A V_A = p_{\text{O}_2} V_{\text{总}} \quad p_B V_B = p_{\text{N}_2} V_{\text{总}}$$

所以两种气体的分压分别为

$$p_{\text{O}_2} = 0.5 p_{\text{A}} = 0.5 (\text{atm}) \quad p_{\text{N}_2} = 0.5 p_{\text{B}} = 0.25 (\text{atm})$$

根据道尔顿分压定律,混合后的总压为

$$p_{\text{总}} = \sum p_i = p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} = 0.5 + 0.25 = 0.75 (\text{atm})$$

因而,在此混合物中 O_2 所占的摩尔分数

$$x_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{总}}} = \frac{0.5}{0.75} \times 100\% = 66.7\%$$

【例 1-5】 已知 57°C 时,水的饱和蒸气压为 17.3 kPa ,将空气通过 57°C 的水,用排水法在 101.3 kPa 下收集 1.0 L 气体。

(1) T 不变,将气体加压至 202.6 kPa ,求气体总体积。

(2) 将此气体降温至 10°C ,总气体体积为多少? (10°C 水的饱和蒸气压为 1.226 kPa)

解 (1) 根据 $p_i V_{\text{总}} = n_i RT$,得 $p_{\text{空}} V_{\text{总}} = p'_{\text{空}} V'_{\text{总}} = n_{\text{空}} RT$,则有

$$(101.3 - 17.3) \times 1.0 = (202.6 - 17.3) V'_{\text{总}}$$

$$V'_{\text{总}} = 0.45 \text{ L}$$

(2) 由于 $\frac{p_{\text{空}} V_{\text{总}}}{T} = \frac{p'_{\text{空}} V'_{\text{总}}}{T'} = n_{\text{空}} R$,则有

$$\frac{(101.3 - 17.3) \times 1.0}{330} = \frac{(101.3 - 1.2) V'_{\text{总}}}{283}$$

$$V'_{\text{总}} = 0.72 \text{ L}$$

【例 1-6】 在实验室中用排水集气法收集制取的 H_2 。在 23°C , 100.5 kPa 下,收集了 370.0 mL 的气体(23°C 时,水的饱和蒸气压为 2.800 kPa)。试求:

(1) 23°C 时,该气体中 H_2 的分压。

(2) H_2 的物质的量。

(3) 若在收集 H_2 之前,集气瓶中已充有 N_2 20.0 mL ,其温度也是 23°C ,压力为 100.5 kPa ,收集 H_2 之后,气体的总体积为 390.0 mL 。计算此时收集的 H_2 的分压, H_2 的物质的量是否发生变化?

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

(2) 根据 $p_i V_{\text{总}} = n_i RT$,得

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2} V}{RT} = \frac{97.7 \times 10^3 \times 370 \times 10^{-6}}{8.314 \times (273 + 23)} = 0.0147 (\text{mol})$$

(3) 方法一:在收集 H_2 前后,系统中 n_{N_2} 、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 p 、 T 保持不变,已知 $V_1 = 370.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, $V_2 = 20.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, $V_3 = 390.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 。

$$n_{\text{N}_2} = \frac{p_{\text{N}_2} V_2}{RT} = \frac{(100.5 \times 2.800) \times 10^3 \times 20.0 \times 10^{-6}}{8.314 \times (273 + 23)} = 7.94 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

收集 H_2 之后

$$p'_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} = p - p_{\text{H}_2\text{O}} = 100.5 - 2.800 = 97.7 (\text{kPa})$$

$$n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} = \frac{(p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2})V_3}{RT} = \frac{97.7 \times 10^3 \times 390.0 \times 10^{-6}}{8.314 \times (273 + 23)} = 0.0155 (\text{mol})$$

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

即收集氢气的物质的量不发生变化。而

$$p'_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2}} (p'_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2}) = \frac{0.0147}{0.0155} \times 97.7 = 92.7 (\text{kPa})$$

方法二：由(1)可知 $p_{\text{H}_2} = 97.7 \text{ kPa}$ ，根据 $p_i V_{\text{总}} = p_{\text{总}} V_i = n_i RT$ ，得 $p_{\text{H}_2} V_1 = p V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} RT$ ，所以氢气的分体积

$$V_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2} V_1}{p}$$

由于 p 、 T 保持不变，因此 H_2 所占有的分体积仍为 V_1 中除饱和水蒸气的体积，即 V_{H_2} 保持不变，而 $p V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} RT$ ，因此 n_{H_2} 也保持不变，为 0.0147 mol 。又

$$p'_{\text{H}_2} V_3 = p V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} RT$$

$$p'_{\text{H}_2} = \frac{p V_{\text{H}_2}}{V_3} = \frac{p \frac{p_{\text{H}_2} V_1}{p}}{V_3} = \frac{p_{\text{H}_2} V_1}{V_3} = \frac{97.7 \times 10^3 \times 370 \times 10^{-6}}{390.0 \times 10^{-6}} = 92.7 (\text{kPa})$$

【例 1-7】 20°C 时， 1.0 L 的反应器中装有 1489.48 kPa 的 NH_3 ，加热至 350°C 时，在催化剂的作用下， NH_3 按下式分解： $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g})$ 。平衡时，混合气体总压为 5066.25 kPa ，试求 NH_3 的解离度 α 及平衡时各气体的分压。

解 设 NH_3 解离前的物质的量为 n ，则平衡时 NH_3 的物质的量为 $n(1-\alpha)$ ，生成的 $\text{N}_2(\text{g})$ 为 $\frac{1}{2}n\alpha$ ， $\text{H}_2(\text{g})$ 为 $\frac{3}{2}n\alpha$ 。反应前

$$n = \frac{p_1 V}{RT} = \frac{1489.48 \times 10^3 \times 1.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293} = 0.6116 (\text{mol})$$

平衡时，混合气体的总物质的量为 $n(1-\alpha) + \frac{1}{2}n\alpha + \frac{3}{2}n\alpha = n(1+\alpha)$ ，则有

$$n(1+\alpha) = \frac{p_2 V}{RT} = \frac{5066.25 \times 10^3 \times 1.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 623} = 0.9781 (\text{mol})$$

$$\alpha = \left(\frac{0.9781}{0.6116} - 1 \right) \times 100\% = 60\%$$

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} \times 5066.25 = 1266.56 (\text{kPa})$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{\frac{1}{2}n\alpha}{n(1+\alpha)} \times 5066.25 = 949.92 (\text{kPa})$$