

HUAXUE

JINGSAI

JINGBIAN

HUAXUE JINGSAI JINGBIAN

化学竞赛精编

沈永泉 杜喻生 主编

浙江大学出版社

化学竞赛精编

沈永泉 杜喻生 主编

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学竞赛精编/沈永泉,杜喻生主编. —杭州:浙江大学出版社,2000.3

ISBN 7-308-02275-7

I. 化… II. ①沈…②杜… III. 化学课-高中-教学参考资料 IV. G634.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 16268 号

出版发行:浙江大学出版社

(杭州浙大路 38 号 邮政编码 310027)

(E-mail:zupress@mail.hz.zj.cn)

责任编辑:徐素君

排 版 者:浙江大学出版社电脑排版中心

印 刷:浙江大学印刷厂

经 销:浙江省新华书店

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:21

字 数:554 千字

版 印 次:2000 年 8 月第 1 版 2000 年 8 月第 2 次印刷

印 数:5001—10000

书 号:ISBN 7-308-02275-7/G·300

定 价:25.00 元

前 言

实施素质教育,全面提高中华民族素质是教育界肩负的历史重任.在即将跨入 21 世纪、知识经济初见端倪的今天,培养高素质创新型人才具有极其重要的战略意义.每年一届的全国高中学生化学竞赛为培养高素质化学人才创设了一个重要舞台,一大批品学兼优、热爱化学的高中学生在这一舞台上充分展示了自己的聪明才智,一批又一批化学拔尖学生脱颖而出.杭州市自 1985 年开始每年对有志于献身化学的数十名高中学生进行培训辅导,不仅培养了学生,也锻炼培养了一批从事化学竞赛辅导的教师.经十余年的实践,长期分工承担有关专题讲座的教师对任教的专题有了较为深入的理解和研究.考虑到每届学生学习的需要,我们组织编写了这本《化学竞赛精编》.

本书依据中国化学会 1997 年 11 月制订的《全国高中学生化学竞赛大纲——初赛大纲》编写.大纲“说明”指出:“现行中学化学大纲以及考试大纲的内容均属初赛内容.初赛大纲的基本出发点是,在现行中学化学大纲及考试大纲的基础上,在原理上大致与人民教育出版社《化学读本》的水平一致,但对某些化学原理的定理关系、物质结构、立体化学和有机化学作适当补充,一般说来,补充的内容是中学化学内容的自然生长点.”我们基本上按照初赛大纲所列的 24 条要目顺序编写.考虑到目前中学化学教学的实际情况和近几年全国高中学生化学竞赛试题的要求,对部分条目稍加扩充,而对个别条目作了简化处理.全书共十二章,并配以综合练习和 1997~1999 年三年全国高中学生化学竞赛初赛及决赛两个附录.

本书每章由四大部分组成.第一部分【赛纲摘录】,摘录了与全国竞赛初赛大纲内容相关的文字,以说明竞赛的具体要求.第二部分【知识概要】,从竞赛初赛要求的起点知识讲起,着重对中学化学教材未专门涉及的化学知识进行分析论述,探求相关的生长点.第三部分【例题解析】,选择具有典型意义的题目,进行剖析,寻求解题思路 and 选择最佳方法,从培养思维能力角度着手,注意培养学生良好的思维品质,特别注意培养学生的创新思维.部分例题提供了完整的解题过程.第四部分【自我测试】,精选了一批富有思考性的练习题和竞赛试题,供学生课内、外练习用.这些题目大部分是基础题,相当于高考水平,有一小部分是竞赛初赛水平题,也有少量题目相当于竞赛决赛水平题,供学有余力的学生选用.书后附有答案和部分题目的解题提示.本书可作为竞赛辅导用书,也可作为高考复习参考用书.本书也是高中化学教师研究高中化学教学、提高教学业务水平的教学参考用书.

本书的编写者是:浙江大学附属中学顾建辛(第一、二章)、杭州高级中学赵种霞(第三章)、杭州师范学院盛国定(第四章)、杭州第二中学林肃浩(第五章、综合练习)、杭州学军中学任学宝(第六章)、杭州外国语学校胡列扬(第七、十章)、杭州第二中学冯德炳(第八章)、杭州第十四中学周桐(第九章)、杭州学军中学吴思杰(第十一章)和杭州师范学院王德琳(第十二章).本书由沈永泉、杜喻生主编,沈永泉统稿.由于我们业务水平有限,编写时间匆忙,疏漏和不妥之处恳请读者批评指正,不胜感谢.

编 者

1999 年 6 月

目 录

第一章 气体	(1)	三、周期律的延伸	(45)
一、气体的基本特征	(1)	四、周期表的发展远景	(45)
二、理想气体	(1)	第四章 分子结构 晶体结构	(51)
三、理想气体定律	(1)	第一节 分子结构	(51)
四、实际气体	(2)	一、路易斯结构式	(51)
第二章 容量分析初步	(10)	二、共振论	(53)
第一节 有效数字	(10)	三、价键理论和杂化轨道理论	(53)
一、误差的表示方法	(10)	四、价层电子对互斥理论(VSEPR)	(55)
二、有效数字的意义	(11)	第二节 晶体结构	(61)
第二节 溶液的性质	(15)	一、晶体的特征	(61)
一、溶液的性质	(15)	二、四种基本晶体类型	(63)
二、溶液中的相关计算	(18)	三、典型晶型的晶胞	(64)
三、分配定律——萃取法提纯	(19)	第五章 化学反应速率 化学平衡	(72)
四、重结晶法进行物质的分离	(19)	第一节 化学反应速率	(72)
五、溶解度与沉淀的形成——重量 分析法	(20)	一、化学反应速率的表示方法	(72)
第三节 容量分析的基本原理及有关 计算	(25)	二、化学反应速率理论——碰撞理 论	(72)
一、常用容量分析仪器的使用和洗 涤方法	(25)	三、影响化学反应速率的因素	(73)
二、酸碱中和滴定简述	(27)	第二节 化学平衡	(75)
三、溶液的配制和标定	(31)	一、化学平衡	(75)
第三章 原子结构 元素周期律	(36)	二、化学平衡移动	(77)
第一节 人类认识原子结构的简史	(36)	第六章 电解质溶液	(89)
第二节 电子云与核外电子的运动 状态	(39)	第一节 电离平衡	(89)
一、原子的构成	(39)	一、强电解质和弱电解质	(89)
二、原子中电子的运动	(39)	二、水的电离和溶液的 pH 值	(90)
三、原子中核外电子的排布规律	(41)	三、弱电解质的电离平衡	(91)
第三节 元素周期律	(43)	四、酸、碱、盐水溶液简单体系的 $[H^+]$ 计算	(92)
一、元素周期表	(43)	五、缓冲溶液	(94)
二、元素周期律	(44)	第二节 沉淀溶解平衡	(102)
		一、溶度积原理	(102)
		二、溶度积和溶解度	(103)
		三、沉淀的溶解	(103)

四、沉淀的转化	(104)	第三节 氮族元素	(166)
五、分步沉淀	(104)	一、氮族元素的基本性质	(166)
第三节 离子反应	(109)	二、氮和氮的化合物	(167)
一、离子反应的基本规律	(109)	三、磷和磷的化合物	(171)
二、离子共存问题	(110)	四、砷、锑、铋	(174)
三、离子方程式	(111)	第四节 碳、硅、硼	(177)
第七章 配合物初步	(116)	一、碳、硅、硼的基本性质	(177)
第一节 配合物基础知识	(116)	二、碳	(177)
一、基本概念	(116)	三、硅	(178)
二、配合物结构	(118)	四、硼	(180)
第二节 配合物化学键理论	(121)	第十章 金属元素及其化合物	(185)
一、价键理论	(121)	第一节 金属总论	(185)
二、电中性原理	(121)	第二节 s 区金属	(186)
第三节 配合平衡与配合物稳定性	(122)	一、概述	(186)
一、配合物的稳定常数	(122)	二、单质制备	(186)
二、配离子稳定性的定性说明	(122)	三、碱金属单质的性质关系	(187)
三、配合物的取代反应	(123)	四、碱金属氧化物和碳酸盐	(187)
四、配合对物质性质的影响	(123)	五、碱土金属元素的性质简述	(187)
五、配合反应与多重平衡	(124)	第三节 p 区金属元素	(190)
第八章 氧化还原反应 电化学基础	(129)	一、铝、镓、铟、铊	(190)
第一节 氧化还原反应	(129)	二、锡、铅及其化合物	(191)
一、氧化还原反应的基本概念	(129)	第四节 过渡元素	(195)
二、氧化还原反应的一般规律	(129)	一、概述	(195)
三、氧化还原方程式的配平	(131)	二、I B 族元素	(196)
第二节 电化学基础	(132)	三、I B 族元素	(198)
一、原电池、电解	(132)	四、钛元素	(200)
二、氧化还原反应和电极电势	(133)	五、钒元素	(200)
第九章 非金属元素及其化合物	(149)	六、铬元素	(201)
第一节 卤族元素	(149)	七、锰元素	(202)
一、卤素单质的性质	(149)	八、铁元素	(203)
二、卤素的氢化物	(150)	第十一章 有机化学基础(I) 烃	(209)
三、重要卤化物简介	(152)	第一节 烃的结构和同分异构现象	(209)
第二节 氧族元素	(156)	一、烃的结构	(209)
一、氧族元素单质的基本性质	(156)	二、同分异构现象	(211)
二、氧、臭氧、过氧化氢	(157)	第二节 烃的性质	(212)
三、硫及其化合物	(159)	一、烷烃	(212)
四、硒、碲的含氧酸	(163)	二、不饱和烃	(213)

三、芳香烃	(216)	三、高中化学竞赛(初赛)	(269)
第十二章 有机化学基础(Ⅰ) 烃的衍		附录 I 1997年全国高中学生化学竞赛	
生物 高分子化合物	(228)	(初赛)试题	(274)
第一节 烃的衍生物	(228)	附录 II 1998年全国高中学生化学竞赛	
一、卤代烃	(228)	(初赛)试题	(276)
二、醇、酚、醚	(231)	附录 III 1999年全国高中学生化学竞赛	
三、醛和酮	(234)	(初赛)试题	(278)
四、羧酸及其衍生物	(237)	附录 IV 1998年全国高中学生化学竞赛	
五、含氮化合物	(241)	(决赛)理论试题	(280)
第二节 高分子化合物	(247)	1998年全国高中学生化学竞赛	
一、糖类化合物	(248)	(决赛)实验试题	(283)
二、氨基酸和蛋白质	(252)	附录 V 1999年全国高中学生化学竞赛	
三、合成高分子化合物	(253)	(决赛)理论试题	(284)
综合练习	(258)	1999年全国高中学生化学竞赛	
一、高中化学竞赛(初赛)	(258)	(决赛)实验试题	(288)
二、高中化学竞赛(初赛)	(263)	参考答案	(289)

第一章 气 体

【提纲摘录】

理想气体标准状态,理想气体状态方程,气体分压定律,气体密度,气体相对分子质量测定,气体溶解度.

【知识概要】

一、气体的基本特征

一般说来,物质可以存在四种不同的聚集状态,即气态、液态、固态和等离子态.在通常的压力和温度的条件下,物质主要呈现气态、液态和固态三种形态.其中对于气体而言,它与液体、固体相比,具有较大的分子间距离,且分子间的距离比分子本身的直径大得多,因而它与固体或液体比较,在性质上有着三个明显的特征:

1. 无限膨胀性:不管容器的形状、大小如何,即使极少量的气体也能够均匀地充满整个容器.

2. 无限掺混性:不论几种气体都可以依照任何比例混合成均匀的混溶体(起化学变化的除外).

3. 可压缩性:当对气体加压时,气体体积缩小,原来占有较大体积的气体可以压缩到体积较小的容器中.

二、理想气体

1. 理想气体是一种人为的气体模型,它在假设气体分子本身的直径为零、气体分子间作用力为零的条件下成立.即这种气体只有位置而无体积,并且这种气体的分子间没有相互吸引力.

2. 根据研究结果知道,在高温、低压条件下的实际气体,分子间的距离很大,且分子间的距离已远远超过分子本身的直径大小,因而,分子本身所占据的体积可相对忽略;而分子间的相互作用也因分子间距离大,相对于分子自身能量可忽略.因此,在高温低压条件下,许多真实气体很接近于理想气体,我们可直接利用理想气体的一些定律来处理实际气体.

三、理想气体定律

1. 理想气体状态方程

温度(T)、压强(p)、分子数(n)三者与气体所占有的体积(V)有着密切的关系,这些关系包括以下三个方面.

(1) 查理-盖·吕萨克定律

当压力不变时,一定量的气体的体积与温度成正比.即: $V \propto T$,或 $V_1/V_2 = T_1/T_2$.

(2) 阿伏加德罗定律

在同温同压条件下,相同体积的任何气体都含有相同的分子数.即气体分子数与体积成正比: $V \propto n$.也可表示为: $V_1/V_2 = n_1/n_2$.

(3) 波义耳定律

当气体分子数(n)和温度(T)一定时,气体所占的体积(V)与压强(p)成反比.即:

$$V \propto \frac{1}{p}, \text{ 亦可表示为 } \frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}.$$

(4) 理想气体状态方程

由上述三个定律归纳可知:气体的体积与气体分子数和温度成正比,而与压强成反比.即: $V \propto nT/p$.该式加上常数 R ,可得理想气态方程: $pV = nRT$.

其中, T 为热力学温度,单位是 K,数值是 $273+t/^\circ\text{C}$; R 是气体常数,其物理意义是指:在标准状况下 1 mol 气体体积为 22.4 L 时的数值.具体有以下三种不同的取值情况:

a. 当 p 单位为 atm, V 的单位为 L 时, R 的取值是:

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273 \text{ K}} = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

b. 当 p 单位为 mmHg, V 的单位为 mL 时, R 的取值是:

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{760 \text{ mmHg} \times 22400 \text{ mL}}{1 \text{ mol} \times 273 \text{ K}} = 62400 \text{ mmHg} \cdot \text{mL}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

c. 当 p 单位为 Pa, V 的单位为 m^3 时, R 的取值是:

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 0.0224 \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273 \text{ K}} = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

理想气体状态方程揭示了在不同温度和压强下气体体积与物质的量之间的定量关系,它在化学上具有广泛的应用.只有在较高温度和较低压力条件下,实际气体与理想气体就不会有太大的差异.

2. 理想气体定律

(1) 气体的分压定律

1801 年道尔顿指出:在混合气体中总压力等于组成混合气体的各种气体的分压之和.分压是指混合气体中每一种气体单独占有混合气体相同体积时所呈现的压强:

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

根据分压的定义,应有关系: $p_1V_{\text{总}} = n_1RT$, $p_2V_{\text{总}} = n_2RT$, \cdots , $p_iV_{\text{总}} = n_iRT$.

故有:

$$p_{\text{总}} = (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots + n_i)RT/V_{\text{总}}$$

又:

$$p_1/p_{\text{总}} = n_1/n_{\text{总}}, p_2/p_{\text{总}} = n_2/n_{\text{总}}, \cdots, p_i/p_{\text{总}} = n_i/n_{\text{总}}$$

令 $x_i = n_i/n_{\text{总}}$ (x_i 为摩尔分数),则有: $p_i = x_i \times p_{\text{总}}$.

(2) 气体扩散定律

1831 年英国物理学家格拉罕姆指出:在同温同压下,气体的扩散速度 u 与其密度 ρ 的平方根成反比,即 $u \propto \sqrt{1/\rho}$.不同气体 A 和 B 的扩散速度可表示为: $\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$.

因同温同压下,气体的密度与其相对分子质量成正比,故上式又可写成: $\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$.

四、实际气体

理想气体虽然是从实验中总结出来的规律,并得到理论上的解释,但对于实际气体,它只有一定的适用范围.具体而言,它只是实际气体的压强趋于零的极限时,分子本身的体积和分子间的作用力均不考虑时的一种理想状态;它与实际气体之间还存在一定的偏差,这里

就存在着对理想气体的修正问题。

1. 实际气体与理想气体中 pV 乘积的关系

(1) 一定量的理想气体在恒温条件下的 pV

若气体为 1 mol, 温度为 273 K, 则 $pV = nRT = 1 \times 8.315 \times 273 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 2270 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 。

理想气体的 pV 乘积为一常数。

(2) 一定量的实际气体在恒温条件下的 $p\bar{V}$ 乘积

若气体为 1 mol, 温度为 273 K (\bar{V} : 1 mol 气体的体积), 则由下表可见, 实际气体中的 $p\bar{V}$ 乘积不是常数。

$p/10^5 \text{ Pa}$	H_2		CO_2	
	$\bar{V}/(10^{-3} \text{ m}^3)$	$p\bar{V}/(10^2 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3)$	$\bar{V}/(10^{-3} \text{ m}^3)$	$p\bar{V}/(10^2 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3)$
1.01	22.428	22.65	22.262	22.49
50.5	0.4634	23.40	0.04678	2.362
101	0.2386	24.10	0.04497	4.542
202	0.1271	25.67	0.04286	8.658
404	0.07163	28.93	0.04051	16.37
606	0.05318	32.23	0.03894	23.60
808	0.04392	35.49	0.03729	30.13
1010	0.03837	38.75	0.03687	37.24

(3) 气体的 $p\bar{V}-p$ 关系, 见图 1-1。

2. 范德华方程

实际气体与理想气体发生偏差的两个主要原因是: 分子本身的体积以及分子间作用力对实际气体有一定影响。

(1) 分子本身的体积对气体性质的影响及修正

在较高压力下, 1 mol 气体的体积应从容器体积 (\bar{V}) 中减去一个反映 1 mol 气体本身所占有体积的修正量 (b), 理想气体方程被修正为:

$$p(\bar{V} - b) = RT$$

(2) 分子间作用力对气体性质的影响及修正

实际气体分子间存在相互间的作用力, 称为内聚力 ($p_{内}$), 因此, 使气体对容器壁所产生的压力要比分子间无引力的理想气体在同样条件下所产生的压力要小。所以对 1 mol 气体有: $p = \frac{RT}{(\bar{V} - b)} - p_{内}$, 其中 $p_{内}$ 为分子内聚力。

(3) 范德华方程

气体分子的内聚力受两部分的影响。第一内聚力的大小与单位体积分子数的多少有关, 并与单位体积内分子数成正比。即与气体密度成正比: $p_{内} \propto \rho_{内}$ 。第二内聚力又与对容器内壁表面产生压力的分子数成正比。即与对容器内壁表面产生压力的气体的密度成正比: $p_{内} \propto \rho_{表}$ 。

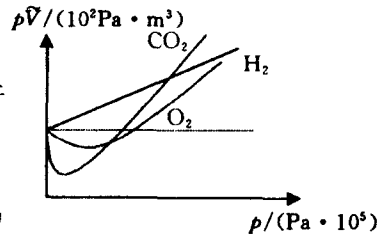


图 1-1 $p\bar{V}-p$ 图

根据气体的“无限掺混性”可知,同一容器内的气体的密度是均匀的,即: $\rho = \rho_{\text{表}} = \rho_{\text{内}}$, $p_{\text{内}} \propto \rho_{\text{表}} \cdot \rho_{\text{内}}$. 故有: $p_{\text{内}} \propto \rho^2$. 又因 $\rho \propto 1/\bar{V}$, 所以有: $p_{\text{内}} \propto (1/\bar{V})^2$, 或 $p_{\text{内}} = a/\bar{V}^2$, a 为常数.

将相关的关系式代入 $p = \frac{RT}{(\bar{V}-b)} - p_{\text{内}}$ 中得: $(p+a/\bar{V}^2)(\bar{V}-b) = RT$.

若现有 n mol 气体,将 1 mol 气体的体积 \bar{V} 代换成 V/n , 则有:

$$(p+n^2a/V^2)(V-nb) = nRT \text{ (范德华方程)}$$

该式适用于 n mol 实际气体体系的范德华方程. 其中 a 是与分子间引力有关的常数, b 是同分子体积有关的常数, 即 a, b 都是与气体的种类有关的特性常数, 统称为范德华常数.

经过修正的气体方程即范德华方程式, 比理想气体状态方程式能够在更为广泛的温度和压力范围内应用, 更接近于实际气体的状态. 因此, 又称其为实际气体状态方程.

【例题解析】

例 1 将一定量的固体氯酸钾和二氧化锰混合物加热分解后, 称得其重量减少了 0.480 g, 同时测得用排水法收集到的氧气体积为 377 mL, 而此时的温度为 294 K, 压力为 $0.993 \times 10^5 \text{ Pa}$, 试计算氧气的相对分子质量 (294 K 时水的饱和蒸气压力为 $0.025 \times 10^5 \text{ Pa}$).

解析 根据气体的分压定律可知: $p_{\text{总}} = p_{\text{氧}} + p_{\text{水}}$.

故有: $p_{\text{氧}} = p_{\text{总}} - p_{\text{水}} = (0.993 - 0.025) \times 10^5 \text{ Pa} = 0.968 \times 10^5 \text{ Pa}$

又根据理想气体状态方程得:

$$n = pV/RT = \frac{0.968 \times 10^5 \times 377 \times 10^{-6}}{8.315 \times 294} \text{ mol} = \frac{0.480 \text{ g}}{M_{\text{氧}}}, \text{ 故 } M_{\text{氧}} = 32.15 \text{ g/mol}.$$

例 2 在一固定体积的容器中, 于 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下将一定量的空气通入 150 kg 含碳量为 80% 的煤中, 并使煤进行燃烧, 结果有 2/3 的煤变成一氧化碳, 1/3 的煤变成二氧化碳. 若空气的组成以 21% 摩尔的氧和 79% 摩尔的氮计算, 试求煤全部燃烧后各气体的分压 (设煤中的杂质不能燃烧).

解析 依题意, 所进行的化学反应为: $3\text{C} + 2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + \text{CO}_2$.

反应物和产物的物质的量之比分别为: $\text{C} : \text{O}_2 : \text{CO} : \text{CO}_2 = 3 : 2 : 2 : 1$.

其中, 碳、氧气、一氧化碳、二氧化碳的物质的量分别为:

$$n(\text{C}) = \frac{150 \times 1000 \times 80\%}{12} \text{ mol} = 1.0 \times 10^4 \text{ mol}, n(\text{O}_2) = \frac{2 \times 1.0 \times 10^4}{3} \text{ mol} = 6.7 \times 10^3 \text{ mol},$$

$$n(\text{CO}) = 6.7 \times 10^3 \text{ mol}, n(\text{CO}_2) = 3.3 \times 10^3 \text{ mol}.$$

燃烧后空气中残留氮气的物质的量为:

$$n(\text{N}_2) = n(\text{O}_2) \times 79/21 = 6.7 \times 10^3 \times 79/21 \text{ mol} = 2.5 \times 10^4 \text{ mol}$$

因此全部燃烧后各气体 ($\text{N}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$) 的总物质的量为:

$$n(\text{总}) = (2.5 \times 10^4 + 6.7 \times 10^3 + 3.3 \times 10^3) \text{ mol} = 3.5 \times 10^4 \text{ mol}$$

确定各气体的物质的量分数:

$$x(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)/n(\text{总}) = 0.71, \quad x(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2)/n(\text{总}) = 0.10,$$

$$x(\text{CO}) = n(\text{CO})/n(\text{总}) = 0.19.$$

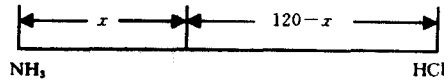
鉴于总压强 $p_{\text{总}} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 根据 $p_i = x_i \times p_{\text{总}}$, 得各气体的分压分别为:

$$p(\text{N}_2) = 0.717 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad p(\text{CO}_2) = 0.101 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad p(\text{CO}) = 0.192 \times 10^5 \text{ Pa}.$$

例 3 将氨气和氯化氢气体分别从一根 120 cm 长的玻璃导管两端向管内自由扩散, 试

问两气体在玻璃的什么位置相遇生成 NH_4Cl 白烟?

解析 我们可根据题示的有关内容作图(见右图).



假设经过 t 秒后,两气体在距 NH_3 气一端 x 处相遇,根据气体扩散定律:

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}, \text{ 得: } \frac{(120-x)/t}{x/t} = \sqrt{\frac{17}{36.5}}, \text{ 故: } x = 71.3 \text{ cm.}$$

例 4 利用蒸气密度法(杜马法)测定某种易挥发成蒸气的液体的相对分子质量.具体操作过程是:先将盛有某种液体的瓶子浸泡在温度高于其沸点的其他液体中以间接加热,待液体完全蒸发后封住瓶口,取出瓶子冷却,称量.最后设法测量出瓶子的体积.据此就可求得该液体的相对分子质量(近似值).已知某次实验的数据如下,求该液体的相对分子质量.

室温	水浴温度	瓶子+空气重	瓶子+蒸气重	瓶子+水重	压力
15.5 C	100 C	23.449 g	23.720 g	201.5 g	$0.999 \times 10^5 \text{ Pa}$

解析 瓶子的体积: $\frac{201.5 - 23.449}{1} \text{ mL} = 178.1 \text{ mL}$.

要求瓶内空气质量,首先将非标准状况转化为标准状况.根据理想气体状态方程 $pV = nRT$, 得: $\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{nRT_1}{nRT_2}$, $V_1 = V_2 \times \frac{T_1}{T_2} \times \frac{p_2}{p_1}$.

故: $W = V_1 \times \rho = V_2 \times \frac{T_1}{T_2} \times \frac{p_2}{p_1} \times \rho = 178.1 \times \frac{273}{288.5} \times \frac{0.999 \times 10^5}{1.013 \times 10^5} \times 1.293 \times 10^{-3} \text{ g} = 0.2176 \text{ g}$.

瓶子内蒸气重 = $23.720 \text{ g} - (23.449 - 0.2176) \text{ g} = 0.489 \text{ g}$.

当温度加热到 100 C 时,根据理想气体状态方程得: $M = \frac{m \times R \times T}{pV}$,

$$M = \frac{0.489 \times 8.315 \times 373}{0.999 \times 10^5 \times 178 \times 10^{-6}} = 85.2. \text{ 故: 该液体的相对分子质量为: } 85.2.$$

例 5 根据 $M = (\rho/p) \times RT$, 理想气体在恒温下的 ρ/p 值应该为一个常数,但实际情况不是这样的,图 1-2 是 273 K 时 CH_3F 蒸气的 $\rho/p-p$ 图,从中可看出 ρ/p 值随 p 值下降而下降.

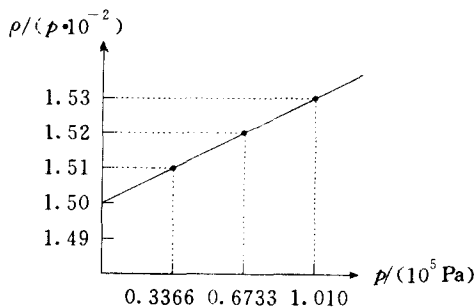


图 1-2 CH_3F 蒸气的 $\rho/p-p$ 图

$p/(10^5 \text{ Pa})$	$\rho(\text{实验值})$	$\rho/(p \cdot 10^{-2})$
1.010	1.5451×10^3	1.5298
0.6733	1.0241×10^3	1.5210
0.3366	0.5091×10^3	1.5123

将直线内推到 $p=0$,从图中读出此时的 ρ/p 值.因 $p \rightarrow 0$ 时, CH_3F 这一实际气体已十分接近理想气体,只要根据数据和图表,确定在 p 为零时,便可确定该气体的相对分子质量,这种方法称为极限密度法.根据以上关系,计算 CH_3F 的相对分子质量.

解析 我们可将直线内推到 $p=0$, 推出该气体的 ρ/p 值, 再根据以下两种方法进行确定.

方法一: 直接用图中直线进行内推, 作直线的连线, 得:

当 $p=0$ 时, $\rho/p=1.50 \times 10^{-2}$.

方法二: 可先确定该直线的数学方程: $\rho/p=kp+b$.

用代入法分别确定: $k=2.613 \times 10^{-9}$, $b=1.503 \times 10^{-2}$.

当 $p=0$, $\rho/p=1.503 \times 10^{-2}$, 故: $M=(\rho/p)_{p=0} \times R \times T=1.503 \times 10^{-2} \times 8.315 \times 273=34.12$.

按相对原子质量计算得: $M=12.011+3 \times 1.0079 \times 18.9984=34.033$.

从比较中说明分析计算结果与理论值是非常接近的.

例 6 在—项实验中急需高压氮气, 而实验室中大氮气钢瓶的实际压力已降至 $20.26 \times 10^5 \text{ Pa}$ (300 K), 不能满足实验的需要, 有人建议用实验室中另一个空的小钢瓶(其体积大约是大钢瓶的 $1/40$), 再用良好的制冷设备就可以获得 300 K 时, 实际压力为 $152 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的氮气, 事实证明这个建议是可行的.

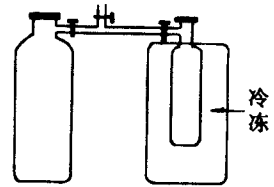


图 1-3

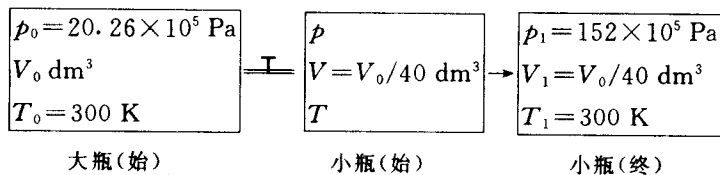
(1) 请画出一个达到此目的所采用的实验装置的示意图.

(2) 至少要将小钢瓶冷却到多少 K?

(3) 最后大钢瓶中氮气的压力是多少 Pa?

解析 (1) 将大、小钢瓶按如图 1-3 所示连接, 并将小钢瓶进行冷却, 使其温度低于问题(2)的计算值. 大钢瓶仍置于 300 K 的环境中, 将大、小钢瓶连通后, 放置—段时间, 待两瓶间气压相等, 然后关闭阀门并将两钢瓶分开, 撤去小钢瓶外的制冷设备, 并将小钢瓶的温度回升到 300 K, 小钢瓶内的氮气可达 $152 \times 10^5 \text{ Pa}$.

(2) 设小钢瓶的冷却温度为 T , 大、小钢瓶相连通后达到平衡的压力为 p , 则有如下关系:



连通后, 大钢瓶内的气体分子数减少, 而小钢瓶内的气体分子数增加;

起始前大钢瓶内的气体分子数 n 为: $n = p_0 V_0 / RT_0$.

连通后大钢瓶内的气体分子数 $n_{\text{大}}$ 为: $n_{\text{大}} = pV_0 / RT_0$.

连通后小钢瓶内的气体分子数 $n_{\text{小}}$ 为: $n_{\text{小}} = pV / RT = (pV_0/40) / RT$.

根据 $n_{\text{大}} + n_{\text{小}} = n$, 得: $pV_0 / RT_0 + (pV_0/40) / RT = p_0 V_0 / RT_0$.

简化后得: $p/T_0 + (p/40)T = p_0/T_0$ ①

根据框图分析可知: $\frac{pV}{T} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$. 其中 $V = V_1$, 则有: $p/T = p_1/T_1$.

所以有: $p = p_1 T / T_1$.

将它代入①式得: $\frac{p_1 T}{T_1 T_0} + \frac{p_1}{40 T_1} = \frac{p_0}{T_0}$, $\frac{152 \times 10^5 T}{300 \times 300} + \frac{152 \times 10^5}{40 \times 300} = \frac{20.26 \times 10^5}{300}$,

$T=32.5\text{ K}$,故冷却到 32.5 K .

(3)最后要使大小钢瓶内的压强相等,说明大钢瓶内在 300 K 的压力等于小钢瓶在 32.5 K 的压力: $p/T=p_1/T_1$, $p=p_1T/T_1=\frac{152\times 10^5\times 32.5}{300}=16.47\times 10^5(\text{Pa})$.

说明大钢瓶由于部分气体转移到了小钢瓶内,使气体压力减小.

【自我测试】

一、选择题

1. 室温下氢氧混合气体 100 cm^3 ,点火后爆炸再冷却到室温,剩余气体为 25 cm^3 ,则混合气体的组成 ()

- A. H_2 、 O_2 各占 50 cm^3 B. H_2 62.5 cm^3 O_2 37.5 cm^3
C. H_2 75 cm^3 O_2 5 cm^3 D. H_2 5 cm^3 O_2 75 cm^3

2. 气体 X 与气体 Y 反应生成气体 Z,它们的体积比为 $3:2:2$,若 X 和 Y 都是双原子分子,且体积比是在同一条件下测定,则 Z 的分子式为 ()

- A. X_2Y B. XY_3 C. X_3Y_2 D. X_3Y

3. 测得某地除去灰尘的干燥空气的体积组成: N_2 78.08% , O_2 20.95% , CO_2 0.03% ,Ar 等稀有气体 0.9326% .在标准状况下,这种空气 0.56 m^3 中含稀有气体总微粒数与下列哪个数据最接近? ()

- A. 9.03×10^{23} B. 1.40×10^{23} C. 15.05×10^{23} D. 12.04×10^{23}

4. 把 373 K 含体积分数为 40% 的水分的混合空气通过一潮湿的物体,温度下降到 323 K ,水分增加到 60% ,所得的潮湿空气的密度为原来密度的 ()

- A. 0.75 倍 B. 0.9 倍 C. 1.05 倍 D. 1.20 倍

5. 一个塑料瓶空着的时候的质量为 42.6473 g ,装满 500 cm^3 水($\rho=1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)时质量为 542 g ,装满某待测气体时的质量是 45.4375 g ,待测气体的相对分子质量为 ()

- A. 71 B. 126 C. 154 D. 64

6. 在体积分数为 $1,2,3,4\text{ dm}^3$ 的四个容器中,分别装有等温度条件下的四种气体 N_2 , CO_2 , SO_2 , O_2 .已知四种气体的质量比分别是: $1.4:4.4:3.2:3.2$,其中 N_2 的压强是 2 个大气压($1\text{ 大气压}=1.013\times 10^5\text{ Pa}$),则其他三种气体的压强分别是 ()

- A. $1,1,2$ B. $1,2/3,2$ C. $2,2/3,1$ D. $2/3,1,2$

二、填空题

7. 0°C , $1.01\times 10^5\text{ Pa}$ 下, 28 g N_2 占有的体积是 22.4 L ,在温度不变时,若将体积压缩至 5.6 L 时,气体的压强是_____.

8. 在 $1.01\times 10^5\text{ Pa}$ 下, 0°C 时 0.3 L 的某气体,若压强不变温度升高至 273°C 时,气体的体积是_____.

9. 由 N_2 , H_2 , NH_3 组成的混合气体,其体积比为 $2:6:2$,原混合气体的压强为 200 atm ($1\text{ atm}=1.013\times 10^5\text{ Pa}$),则各组的分压 $p(\text{N}_2)$ 为_____, $p(\text{H}_2)$ 为_____, $p(\text{NH}_3)$ 为_____.

三、计算题

10. 在 t (K) 温度和 p (Pa) 气压条件下, 称得带塞的 A 瓶(充满空气)的质量为 W_1 g, 然后用排气法将 CO_2 充满带塞的 A 瓶, 称得其质量为 W_2 g, 最后称得盛满水的带塞的 A 瓶 W_3 g, 此条件下空气的密度为 d g/L, 水的密度为 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. 根据以上数据计算 CO_2 的相对分子质量.

11. 潜水员进行水下作业和作业后, 如果不采取对应措施, 就会因血浆中溶氮量增多而发生“潜涵病”, 所以现今所采用的氮代氮作业后逐步减压等措施就较安全. 如果某潜水员在温度为 18°C 的 40.0 m 深水中作业, 并以纯氧和空气为 $1:4$ 体积比的富氧空气供他呼吸, 如果作业完毕后迅速升到水面, 请计算从潜水员的血浆中能释放出的氮气的体积为多少升? 说明了什么问题? (已知: 设人体血浆为 4.00 L , 相同条件下, 氮气在血浆中的溶解度与在水中的溶解度相同, 在 37°C 时 1 体积水或血浆可溶解 0.0123 体积的氮气; 又已知 10.35 m 水柱所产生的压力为 101.3 kPa)

12. 现有 A, B 两容器, 其中 A 是体积为 6.0 L 、压强为 $9.09 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的氮气, B 是体积为 12.0 L 、压强为 $3.03 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的氧气, A, B 间由活塞连接, 当打开活塞两气体混合均匀后, 在温度不变时, 计算氮气、氧气的分压.

13. 人在呼吸时, 吸入的空气与呼出的气体组成不同, 一健康人在 310 K , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 吸入的空气体积分数约为: N_2 79%, O_2 21.0%; 而呼出的气体体积分数约为: N_2 75%, O_2 15.2%, CO_2 3.80%, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 5.9%.

(1) 试计算呼出气体的平均摩尔质量;

(2) CO_2 的分压;

(3) 用计算结果说明呼出的空气比吸入的空气中的密度是大还是小.

14. 将 $100 \text{ mL H}_2, \text{C}_2\text{H}_6, \text{CO}_2$ 的混合气体与 300 mL O_2 混合后点燃, 经过充分反应并干燥后, 总体积减少 100 mL , 再将剩余的气体通过碱石灰吸收, 体积又减少 100 mL , 上述气体体积均在同温同压下测定, 计算原混合气体中各组分的分体积是多少毫升?

15. 相对湿度的定义为: 在某一温度时, 空气中水蒸汽的分压与同温度应有的饱和水蒸汽压之比. 试计算:

(1) 303 K , 相对湿度为 100% 时, 1 L 空气中含有水汽的质量;

(2) 323 K , 相对湿度为 80% 时, 1 L 空气中含有水汽的质量.

(已知: 水的饱和蒸气压: 303 K 时为 4239.6 Pa , 323 K 时为 12332.3 Pa)

16. 在 1.32 L 容器中充入 1 mol CO_2 气体, 加热至 321 K , 分别用理想气态方程和范德华方程计算气体的压强(其中 CO_2 的范德华常数 $a=0.363 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$, $b=4.27 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

17. 在 273 K 和 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, 将 1.0 dm^3 洁净干燥的空气缓慢通过 CH_3OCH_3 液体, 在此过程中, 液体损失 0.0335 g , 求此液体在 273 K 时的饱和蒸气压.

18. 在 273 K 时, O_2 在不同压强下的 pV 值如下表所示:

$p/(10^5 \text{ Pa})$	1.0000	0.7500	0.5000	0.2500
$pV/(10^5 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	22.3929	22.3979	22.4034	22.4088

用作图外推法(将 pV 对 p 作图)求在标准状况时 O_2 的摩尔体积.

19. 1.00 g 磷化钙与过量的酸反应,放出一种气体,经过干燥后在 673 K 下加热,分解成气体单质,其中一种是磷,分解产物在 1.01×10^5 Pa, 673 K 下体积为 1060 mL.

(1) 在第一个反应中生成的气态产物是什么? 该产物的质量为多少?

(2) 试通过计算,求出上述分解反应条件下气态磷的化学式.

第二章 容量分析初步

【赛纲摘录】

有效数字的概念,在化学计算和化学实验中正确使用有效数字,定量仪器(天平、量筒、移液管、滴定管、容量瓶等)的精度和测量数据的有效数字,运算结果的有效数字.

溶液浓度与固体溶解度及其计算.溶液配制(按浓度的不同精确度要求选择仪器).重结晶法提纯的量的估算.洗涤操作中洗涤液的选择和洗涤方法的选择.溶剂(包括混合溶剂)与溶质的相似相溶规律.

容量分析的基本概念:被测物、标准溶液、指示剂、滴定反应等.分析结果计算.滴定曲线与突跃概念(酸碱强度、浓度、溶剂极性对滴定突跃大小的定性关系.不要求滴定曲线定量计算).酸碱滴定指示剂选择.

第一节 有效数字

【知识概要】

一、误差的表示方法

1. 绝对误差和相对误差

误差的大小是衡量准确度高低的尺度.误差可分为绝对误差和相对误差两类,具体为:

$$\begin{aligned}\text{绝对误差} &= \text{实验中个别测定值} - \text{真实值} \\ \text{相对误差} &= \frac{\text{实验中个别测定值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 100\%\end{aligned}$$

2. 误差

根据误差产生的原因,可将误差分为系统误差和偶然误差两类.

(1) 系统误差

系统误差也叫可测误差,它是由于分析过程中某些经常发生的原因造成的,对分析结果的影响比较固定的,在同一条件下重复测定时,它会重复出现.系统误差产生的主要原因是:

a. 方法误差:它是由分析方法本身所造成的.如在滴定过程中,反应进行不完全,干扰离子的影响,滴定终点与等量点的不符合,以及其他副反应的发生等.

b. 仪器误差和试剂误差:由于仪器本身不够精确或试剂不纯所引起的.如天平、砝码和量器刻度不够精确,所用试剂和蒸馏水含有微量杂质等.

c. 操作误差:主要是指在正常操作情况下,由于分析工作者掌握操作规程与正确控制条件稍有出入而引起的.如滴定管读数偏高或偏低,对某种颜色的变化辨别不够敏锐等.

(2) 随机误差

随机误差(又称为偶然误差)是一种不确定误差,它是由某些难以控制的偶然原因所引