

81

高等学校教学参考书

无机化学 释疑与习题解析

迟玉兰 于永鲜 牟文生 孟长功 编



A0967337



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是与大连理工大学无机化学教研室编(袁万钟主编)的《无机化学》(第四版)配套使用的教学参考书。全书围绕着高等学校无机化学教学的基本内容,对其重点和难点问题进行简明扼要的论述。目的在于帮助读者深刻理解无机化学教学的重点内容,牢固掌握基础知识和基本原理,灵活运用无机化学反应的基本规律,培养科学的思维方法,全面提高无机化学的教学水平。各章主要分四部分:内容要点、专题释疑、习题解析、自测练习。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学释疑与习题解析/迟玉兰等编. —北京:高等教育出版社,2002.8

ISBN 7-04-010692-2

I. 无… II. 迟… III. 无机化学—高等学校—教学参考资料 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 037569 号

无机化学释疑与习题解析

迟玉兰 于永鲜 牟文生 孟长功 编

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号
邮政编码 100009
传 真 010-64014048

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 北京市鑫霸印务有限公司

开 本 787×960 1/16
印 张 22.50
字 数 410 000

版 次 2002 年 8 月第 1 版
印 次 2002 年 8 月第 1 次印刷
定 价 28.10 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

高等教育出版社 2001 年出版了大连理工大学无机化学教研室编(袁万钟主编)的《无机化学》(第四版)。该书是面向 21 世纪课程教材,是普通高等教育“九五”国家级重点教材。为了配合该教材的使用,使教师、学生更准确地把握、更深刻地理解教材内容,特编写了与之配套的教学参考书——《无机化学释疑与习题解析》,本书也可以作为其他版本无机化学教材的参考书。全书各章主要分四部分:

一、内容要点——依据教材的基本内容,简明阐述各章内容的要点,对其中的难点和易混淆之处给以进一步的说明,并适当加深、拓宽一些必要内容,希望能起到穿针引线、画龙点睛的作用。

二、专题释疑——依据教材内容,将一些疑难问题以专题的形式进行较深入的讨论。其中也涉及学科前沿的某些研究成果,为学有余力的学生提供更丰富的学习内容,也可以作为教师备课的参考资料。

三、习题解析——依据袁万钟主编的《无机化学》(第四版)教材,选取各章习题中典型的、有一定难度的习题,为其作出解答。其中包含解题思路的阐述、多种解题方法的比较以及疑难问题和错解分析等,以利于引导学生深入思考,做到触类旁通,提高分析问题和解决问题的能力。

四、自测试题——精心编选了一部分标准化试题和综合性试题,可供学生自我测试学习效果,以激发学生的学习兴趣,做到精益求精。也可以为教师选作课外习题之用,促进学生的学习主动性,不断提高教学质量。

参加本书编写工作的有:迟玉兰(第一、三、十二、十三、十四、十五、十八章与第二、四、五、六章中的第二部分,以及第十六、十七章中的第一、二、四部分)、于永鲜(第二、四、五、六章中的第一、三、四部分)、牟文生(第七、八、九、十、十一章)、孟长功(第十六、十七章中的第二部分)。全书由迟玉兰主编。书中插图由于永鲜绘制。

在本书的编写过程中,得到了高等教育出版社朱仁编审的多方指导。全书由西安武警工程学院马泰儒教授审定,提出了极为宝贵的修改意见。大连理工

大学无机化学教研室的许多教师和 2001 级的化工学院学生在试用过程中对书中的错误之处提出了修改意见。在此一并表示诚恳的谢意

由于编者水平所限,错误和不当之处在所难免,希望同行专家和使用本书的教师、同学们批评指正。

编 者

2002 年 1 月于大连理工大学

目 录

第一章 气体	1
一、内容要点	1
二、专题释疑	5
1. 气体分子运动速度分布中的 3 种速度概念	5
2. van der Waals 方程式中常量 a 与 b	6
三、习题解析	7
四、自测试题	12
第二章 热化学	15
一、内容要点	15
二、专题释疑	18
1. $\Delta_f H_m^\ominus(B, \text{相态}, T)$ 的参比标准	18
2. 水合离子标准摩尔生成焓的参比标准	19
三、习题解析	21
四、自测试题	28
第三章 化学动力学基础	31
一、内容要点	31
二、专题释疑	34
1. Arrhenius 活化能和 Tolman 对活化能的统计解释	34
2. 活化能与阈能、势能垒的关系	35
三、习题解析	37
四、自测试题	49
第四章 化学平衡 熵和 Gibbs 函数	52
一、内容要点	52
二、专题释疑	57
1. 自发变化与可逆过程	57
2. 对“熵”的再认识	60
三、习题解析	62
四、自测试题	76

第五章 酸碱平衡	80
一、内容要点	80
二、专题释疑	85
1. 水的“解离常数”与水的离子积相等的由来	85
2. 水的解离常数	87
三、习题解析	88
四、自测试题	104
第六章 沉淀 - 溶解平衡	108
一、内容要点	108
二、专题释疑	109
1. 硫化氢第二级解离常数合理性的讨论	109
2. 酸中硫化物溶度积常数 $K_{\text{spa}}^{\ominus}$ 提出的背景	113
三、习题解析	114
四、自测试题	123
第七章 氧化还原反应 电化学基础	127
一、内容要点	127
二、专题释疑	132
1. 氧化值与化合价	132
2. 温度对电池电动势的影响	133
三、习题解析	134
四、自测试题	153
第八章 原子结构	157
一、内容要点	157
二、专题释疑	164
1. 为什么常将周期表称为门捷列夫元素周期表	164
2. 现代元素周期表的形成	165
三、习题解析	169
四、自测试题	173
第九章 分子结构	176
一、内容要点	176
二、专题释疑	180
1. 键的离子性分数与电负性	180
2. d 轨道参与的杂化	181
3. 键角与不等性杂化	182
三、习题解析	182
四、自测试题	187
第十章 固体结构	189
一、内容要点	189

二、专题释疑	193
1. 晶格能理论公式的由来	193
2. 金属原子半径的计算	195
三、习题解析	196
四、自测试题	201
第十一章 配合物结构	204
一、内容要点	204
二、专题释疑	207
关于电子成对能的说明	207
三、习题解析	208
四、自测试题	213
第十二章 s 区元素	215
一、内容要点	215
二、专题释疑	217
1. 碱金属的含氧二元化合物的稳定性	217
2. 钾、钙密度的估算	221
三、习题解析	223
四、自测试题	230
第十三章 p 区元素(一)	232
一、内容要点	232
二、专题释疑	235
1. 对“惰性电子对效应”定义的讨论	236
2. 相对论性效应及其对惰性电子对效应的阐释	236
三、习题解析	240
四、自测试题	249
第十四章 p 区元素(二)	252
一、内容要点	252
二、专题释疑	260
1. 等电子原理和某些物种的空间构型	260
2. O_3 , CO 的部分电荷与极性的关系	261
三、习题解析	264
四、自测试题	269
第十五章 p 区元素(三)	274
一、内容要点	274
二、专题释疑	278
1. 第二周期元素的特殊性	278
2. 计算无机含氧酸 $pK_a^\ominus$ 的新公式	280
三、习题解析	282

四、自测试题	288
第十六章 d 区元素(一)	292
一、内容要点	292
二、专题释疑	298
物质的磁性	298
三、习题解析	301
四、自测试题	313
第十七章 d 区元素(二)	318
一、内容要点	318
二、专题释疑	322
1. 金的某些反常性质和相对论性效应	322
2. 常温下,汞为什么是液体?	324
三、习题解析	325
四、自测试题	335
第十八章 f 区元素	339
一、内容要点	339
二、专题释疑	341
镧系元素的界定	341
三、习题解析	344
四、自测试题	348

第一章

气 体

一、内 容 要 点

本章在宏观和微观两个层面上讨论了气体的基本特性,以及描述气体性质各物理量压力 p 、体积 V 、温度 T 之间的定量关系。重点内容是:理想气体状态方程式和分压定律;其次是气体分子运动论和 van der Waals 方程式。

1. 理想气体状态方程式

● 理想气体的概念:理想气体是一种分子本身不占有空间、分子间没有作用力的假想气体。实际上它并不存在,这只是人们研究气体状态变化时提出的一种物理模型。在大学一年级的化学教学中,除特殊指明外,通常可将高温低压下的真实气体近似地看作是理想气体。

● 理想气体状态方程式:该方程式是对气体性质和状态变化规律的实验总结,它确立了 p, V, T 等各物理量之间的定量关系。即,当气体的物质的量(n)一定,其热力学温度(T)、压力(p)、体积(V)确定时,系统的状态就确定了。物理量 n, T, p, V 之间的数学关系式为

$$pV = nRT \quad (1-1a)$$

式中 p 的单位为 Pa, V 为 m^3 , T 为 K, n 为 mol; R 被称为通用气体常数或摩尔气体常数。在标准状况(STP)下,即 $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 101\,325 \text{ Pa}$ 时,气体的摩尔体积 $V_{\text{m}} = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{pV_{\text{m}}}{T} = \frac{101\,325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= \frac{101\,325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

符合式(1-1a)的气体被称为理想气体。

● 理想气体状态方程式的特定表达形式和应用:在特定条件下,理想气体状态方程式有特定的表达形式,亦有不同的应用。

① n 一定, p, V, T 改变,则有

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1-1b)$$

② n, T 一定, p, V 改变,则为 Boyle 定律:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (1-1c)$$

③ n, p 一定, T, V 改变,则为 Charles 定律:

$$V_1/V_2 = T_1/T_2 \quad (1-1d)$$

④ T, p 一定, n, V 改变,则为 Avogadro 定律:

$$n_1/n_2 = V_1/V_2 \quad (1-1e)$$

⑤ 因为 $n = m/M$, 将其代入式(1-1a)中,则得

$$M = \frac{mRT}{pV} \quad \text{或} \quad m = \frac{MpV}{RT} \quad (1-1f)$$

式中, m ——气体的质量, g ; M ——气体的摩尔质量, $g \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

⑥ 因为气体的密度 $\rho = m/V$, 则可以得到:

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad \text{或} \quad M = \frac{\rho RT}{p} \quad (1-1g)$$

根据式(1-1g), 可以在测得气体密度之后, 计算气体的摩尔质量或相对分子质量 M_r 。如果能确定气体中各元素的质量分数, 还可以推断其化学式。

2. 分压定律

● 分压的概念:在理想气体混合物中,若各组分间不发生化学反应,也没有任何其他相互作用,它们之间互不干扰,如同各自单独存在一样。混合气体中某组分气体 B 对器壁产生的压力,称为该组分气体的分压 p_B 。 p_B 等于在相同温度 T 下,该组分气体单独占有与混合气体相同体积 V 时所产生的压力。即

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1-2)$$

● 分压定律:混合气体的总压 p 等于各组分气体的分压之和,这就是分压

定律。其数学表达式为

$$p = p_1 + p_2 + \cdots = \sum_B p_B \quad (1-3)$$

某组分气体 B 的分压 p_B 与混合气体总压 p 的关系是:

$$p_B = \frac{n_B}{n} p = x_B p \quad (1-4)$$

式中, x_B 为组分气体 B 的物质的量分数, 又称为摩尔分数。

3. 分体积定律

● 分体积的概念: 理想气体混合物中某组分气体 B 的分体积 V_B 是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

$$V_B = \frac{n_B RT}{p} \quad (1-5)$$

● 分体积定律: 混合气体的总体积 V 等于各组分气体的分体积之和, 这就是分体积定律。其数学表达式为

$$V = V_1 + V_2 + \cdots = \sum_B V_B \quad (1-6)$$

某组分气体 B 的分体积 V_B 等于混合气体的总体积 V 与该组分气体的摩尔分数 x_B 之积。即

$$V_B = \frac{n_B}{n} V = x_B V \quad (1-7)$$

由式(1-4)和式(1-7)得出:

$$\frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V} = x_B \quad (1-8)$$

令 $\varphi_B = V_B/V$, φ_B 被称为 B 组分气体的体积分数。由式(1-8)可得 $x_B = \varphi_B$ 。即 B 组分气体的体积分数等于它的摩尔分数。

式(1-8)说明了混合气体中组分 B 的分压与总压之比等于该组分气体的分体积与总体积之比。要特别指出的是, p_B 是 B 组分气体在温度 T 下占有体积 V (而不是 V_B) 时所产生的压力; V_B 是 B 组分气体在温度 T 下压力为 p (而不是 p_B) 时所占有的体积。切不可混淆。

4. 气体分子运动论

● 基本要点:

① 气体分子是很小的粒子,彼此间的距离比分子的直径大许多,分子本身的体积与气体占有的体积相比可以略而不计。

② 气体分子以不同的速度在各个方向上处于永恒地无规则运动之中。在运动过程中,除了短暂的碰撞之外,气体分子间的相互作用是很弱的,因而可以忽略分子间的相互作用。

③ 气体分子间的碰撞和对器壁的碰撞都是弹性碰撞。碰撞时没有能量损失。

④ 气体分子的平均平动动能 $\bar{E}_k \left(= \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right)$ 与热力学温度成正比。即, $\bar{E}_k \propto T$ 。

● 应用:气体分子运动论从微观上对气体的宏观行为做出了定量地描述。根据上述基本要点和相关的力学定律可以推导出理想气体状态方程式,进而可以得到计算气体分子运动的均方根速度 v_{rms} 的计算公式:

$$v_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1-9)$$

这是气体分子运动论最有意义的结果之一。由此可以得到,在相同条件下,两种不同气体的均方根速度比:

$$\frac{v_{rms}(A)}{v_{rms}(B)} = \sqrt{\frac{M(B)}{M(A)}} \quad (1-10a)$$

因为气体的密度 ρ 与其摩尔质量 M 成正比,则式(1-10a)可写作:

$$\frac{v_{rms}(A)}{v_{rms}(B)} = \sqrt{\frac{\rho(B)}{\rho(A)}} = \sqrt{\frac{M(B)}{M(A)}} \quad (1-10b)$$

据此,可以比较气体扩散的快慢。

5. van der Waals 气体状态方程式

真实气体的行为总会在一定程度上偏离理想气体状态方程式,产生偏差的原因是分子间的相互作用和分子的体积。最早和最有影响的真实气体状态方程式是 van der Waals 气体状态方程式:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1-11)$$

该方程式是半经验的。式中 a 、 b 分别是对气体压力和体积校正的相关常量,是由实验测定得到的。粗略地说,越容易液化的气体,其分子间相互作用越强,则 a 越大;分子越大(分子间力往往也越大),则 b 越大。

二、专题释疑

1. 气体分子运动速度分布中的 3 种速度概念

在讨论气体分子运动论时,已指出气体分子以各种不同的速度运动着,其速度分布符合统计规律,称为 Maxwell 速度分布。在描绘速度分布曲线的示意图中有 3 种速度的概念。

● 最概然速度 v_{mp} :与速度分布曲线极大值对应的气体分子的运动速度是概率最大的平动速度,称其为最概然速度,以 v_{mp} 表示。概率是数学概率论中的概念。通俗地说,它是指“某个事件”出现机会(可能性)的多少,出现机会多的,则概率大;反之,则概率小。统计力学中可以推证得到:

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (1-12)$$

式中, M 为气体的摩尔质量; T 为热力学温度; R 为摩尔气体常数。

对同一种气体而言,温度升高时,其最概然速度增大,速度分布曲线的最高峰向右移。对不同种气体来说,在相同温度下,摩尔质量较小的气体,具有较大的最概然速度。

● 均方根速度 v_{rms} :均方根速度 v_{rms} 是各个气体分子平动速度平方的平均值的开方。运算时先平方,再取平均,然后开方。所以,称为均方根速度(以前多称其为均方根速度)。统计力学中也得到了计算 v_{rms} 的公式:

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1-13)$$

● 平均速度 v_{av} :平均速度 v_{av} 又称为算术平均速度。即

$$v_{av} = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2 + \cdots}{N}$$

v_{av} 是气体中所有分子平动速度的算术平均值,其计算公式为

$$v_{av} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1-14)$$

上述 3 种速度的比值为

$$v_{mp} : v_{av} : v_{rms} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} = 1 : 1.128 : 1.224$$

三者的数值很接近,其中 v_{mp} 最小, v_{rms} 最大。通常,计算分子间的平均距离时,用到算术平均速度 v_{av} ; 计算分子的平均平动动能时,要用到方均根速度,这样气体分子的能量分布曲线与速度分布曲线形状相似。

2. van der Waals 方程式中常量 a 与 b

真实气体状态方程式中最著名的应为 van der Waals 方程式:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

● 常量 a 是对气体压力的校正因子,它体现了分子间吸引力对压力的影响,可由下式计算得到:

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64 p_c} \quad (1-15)$$

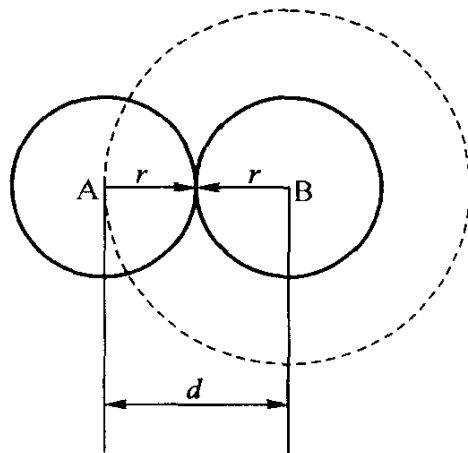
式中, T_c 为临界温度,单位为 K。当气体液化时,可以采取降温和加压的方法,气体液化过程中有一最低温度,在此温度之上,无论压力增大到多大,气体都不能液化。每种气体都有各自的这一液化最低温度,称其为临界温度,以 T_c 表示之。只有 $T < T_c$ 时,气体才可能液化。 p_c 为临界压力,单位为 Pa;它是气体在临界温度下液化时的最低压力。临界温度和临界压力可由实验数据得到。

● 常量 b 是由于分子有一定大小而对气体体积的校正;也可以由临界温度和临界压力计算得到:

$$b = \frac{RT_c}{8 p_c} \quad (1-16)$$

要特别指出的是, b 不是分子自身的体积,它相当于 1 mol 气体中所有分子自身体积的 4 倍。这种数量关系可以在统计力学中得到求证,这里仅粗略地加以说明。

设气体中除分子 A 之外,其他分子都处于相对静止。当 A 在运动过程中不断与其他分子碰撞时,以另一分子 B 的质心为圆心,以分子直径 d 为半径画一球体(见右图),则 A 的质心就不能进入以虚线示明的球中。这个球形禁区的体积为 $\frac{4\pi}{3}(2r)^3 = \frac{4 \times 8}{3} \pi r^3$,即等于分子自身体积的 8 倍。确切地说,A 分子不能进入的区域不是虚线球的全部,而只是面对 A 分子运动方向的半球——A 分子活动



的禁区仅为自身体积的 4 倍。

三、习题解析

● 解书中^① 本章习题 1~4 时,应特别注意 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, Boyle 定律和式(1-1f)的应用。

1(1-5). ^②丁烷 C_4H_{10} 是一种易液化的气体燃料,计算在 23°C , 90.6 kPa 下,丁烷气体的密度。

解:由化学式确定丁烷的摩尔质量,即 $M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 58.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,再根据式(1-1g)计算气体密度。

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{90.6 \text{ kPa} \times 58.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 23) \text{ K}} = 2.14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

● 计算时注意各物理量单位的匹配与换算。

2(1-6). 某气体化合物是氮的氧化物,其中含氮的质量分数 $w(\text{N}) = 30.5\%$;某一容器中充有该氮氧化物的质量是 4.107 g ,其体积为 0.500 L ,压力为 202.65 kPa ,温度为 0°C 。试求:(1) 在标准状况下,该气体的密度;(2) 该氧化物的相对分子质量 M_r 和化学式。

解:(1) 在尚未确定化学式的情况下,气体的摩尔质量 M 也不能确定,不能根据式(1-1g)来计算气体的密度。根据已知条件,将 0°C , 202.65 kPa 下气体体积转换成标准状况(0°C , 101.325 kPa)下气体体积。根据 Boyle 定律:

$$V = \frac{202.65 \text{ kPa} \times 0.500 \text{ L}}{101.325 \text{ kPa}} = 1.00 \text{ L}$$

再根据密度的定义, $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4.107 \text{ g}}{1.00 \text{ L}} = 4.107 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$(2) n = \frac{pV}{RT} = \frac{202.65 \text{ kPa} \times 0.500 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}} = 0.0446 \text{ mol}$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{4.107 \text{ g}}{0.0446 \text{ mol}} = 92.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

也可根据式(1-1f)直接求得 M 。又因为 $M = M_r \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以 $M_r = 92.0$ 。

查表得知, $A_r(\text{N}) = 14.0$, $A_r(\text{O}) = 16.0$

$$N(\text{N}) = \frac{92.0 \times 30.5\%}{14.0} = 2.00$$

① 大连理工大学无机化学教研室编《无机化学》第四版。

② 括号中的数字为上述教材中的习题顺序号。

$$N(\text{O}) = \frac{92.0 \times (1 - 30.5\%)}{16.0} = 4.00$$

则该氮氧化物的化学式为 N_2O_4 。

3(1-7). 在 0.237 g 某碳氢化合物中, 其 $w(\text{C}) = 80.0\%$, $w(\text{H}) = 20.0\%$ 。22 °C, 756.8 mmHg 下, 体积为 191.7 mL。确定该化合物的化学式。

解: 解题的基本思路——根据已知条件, 先求出该化合物的物质的量 n , 再由各元素的质量分数求得 $n(\text{C})$, $n(\text{H})$; 接着求出相应化合物分子中的 $N(\text{C})$, $N(\text{H})$ 。

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{756.8 \times 101.325 \text{ kPa} \times 191.7 \times 10^{-3} \text{ L}}{760 \times (273 + 22) \text{ K} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 7.89 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{C}) = \frac{mw(\text{C})}{A(\text{C})} = \frac{0.237 \text{ g} \times 0.80}{12.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0158 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = \frac{mw(\text{H})}{A(\text{H})} = \frac{0.237 \text{ g} \times 0.20}{1.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0474 \text{ mol}$$

$$N(\text{C}) = \frac{n(\text{C})}{n} = \frac{0.0158}{7.89 \times 10^{-3}} = 2.00$$

$$N(\text{H}) = \frac{n(\text{H})}{n} = \frac{0.0474}{7.89 \times 10^{-3}} = 6.01$$

由此确定该化合物的化学式为 C_2H_6 。

4(1-9). 在容积为 50.0 L 的容器中, 充有 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) 由 $m(\text{CO})$, $m(\text{H}_2)$ 分别求得 $n(\text{CO})$, $n(\text{H}_2)$; 再考虑混合气体的温度和体积, 得出各组分的分压。

$$n(\text{CO}) = \frac{m(\text{CO})}{M(\text{CO})} = \frac{140.0 \text{ g}}{28.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.0 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{20.0 \text{ g}}{2.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10.0 \text{ mol}$$

$$p(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})RT}{V} = \frac{5.0 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{50.0 \text{ L}} = 249 \text{ kPa}$$

同理可得到 $p(\text{H}_2) = 499 \text{ kPa}$ 。

(2) 由分压定律 $p = \sum_B p_B$, 得 $p = p(\text{CO}) + p(\text{H}_2) = 748 \text{ kPa}$ 。

● 提示: 当得出 $p(\text{CO})$ 之后, 由 $p(\text{H}_2)/p(\text{CO}) = n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 也可求出 $p(\text{H}_2)$; 还能用其他方法求出总压 p 吗?

5(1-10). 在实验室中用排水集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(23 ℃ 时,水的饱和蒸气压为 2.800 kPa)。试求:(1) 23 ℃ 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,集气瓶中已充有氮气 20.0 mL,其温度也是 23 ℃,压力为 100.5 kPa;收集氢气之后,气体的总体积为 390.0 mL。计算此时收集的氢气分压,与(2)相比,氢气的物质的量是否发生变化?

解:(1) 23 ℃ 时, $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.800 \text{ kPa}$, 则

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

$$(2) \quad n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)V}{RT} = \frac{97.7 \text{ kPa} \times 0.370 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 23) \text{ K}} = 0.0147 \text{ mol}$$

(3) 在收集氢气前后,系统中 $n(\text{N}_2)$, $p(\text{H}_2\text{O})$, p , T 保持不变。 $V_1 = 0.020 \text{ L}$, $V_2 = 0.390 \text{ L}$

$$n(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)V_1}{RT} = \frac{(100.5 - 2.800) \text{ kPa} \times 0.020 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 23) \text{ K}} = 7.94 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

收集氢气之后,混合气体中 H_2 与 N_2 分压之和为

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

$$n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) = \frac{p'V_2}{RT} = \frac{97.7 \text{ kPa} \times 0.390 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 296 \text{ K}} = 0.0155 \text{ mol}$$

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

$$p'(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} [p'(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)] = \frac{0.0147}{0.0155} \times 97.7 \text{ kPa} = 92.7 \text{ kPa}$$

与(2)比较, $n(\text{H}_2)$ 不变。

● 提示:根据分体积的概念来解(3)。收集氢气前后,系统的温度、压力不变,但体积增大了; $p(\text{H}_2\text{O})$ 不变,而水蒸气的量增加了。则氢气与增加了的水蒸气的分体积之和为 $(390.0 - 20.0) \text{ mL} = 370.0 \text{ mL}$ 。这与(1)中的情况相同, $n(\text{H}_2)$ 不变。因此,在 390.0 mL 混合气体中,氢气的分压 $p'(\text{H}_2)$ 为:

$$p'(\text{H}_2) = \varphi(\text{H}_2) p(\text{H}_2) = \frac{370.0}{390.0} \times 97.7 \text{ kPa} = 92.7 \text{ kPa}$$

● 总结如何计算混合气体中组分 B 的分压 p_B :

① 根据分压的定义: $p_B = \frac{n_B RT}{V}$

② 根据分压定律: $p_B = p - p_1 - p_2 - \dots$

③ 根据各组分的分压之比等于相应的物质的量之比。 $p_B/p_A = n_B/n_A$

④ 分压等于摩尔分数与总压之积,见式(1-4),书中习题 1-11 某些题可