



21 世纪高等院校经典教材同步辅导  
ERSHIYISHIJIGAODENGYUANXIAOJINGDIANJIAOCAITONGBUFUDAO

# 无机化学

第五版

## 全程导学及习题全解

主编 杨奇 范广

- ◆ 知识归纳 梳理主线重点难点
- ◆ 习题详解 精确解答教材习题
- ◆ 提高练习 巩固知识迈向更高



中国时代经济出版社  
China Modern Economic Publishing House



21 世纪高等院校经典教材同步辅导  
ERSHIYISHIJI GAODENGYUANXIAOJINGDIANJIAOCAITONGBUFUDAO

# 无机化学

第五版

## 全程导学及习题全解

主编 杨奇 范广

061  
Y11

- ◆ 知识归纳 梳理主线重点难点
- ◆ 习题详解 精确解答教材习题
- ◆ 提高练习 巩固知识迈向更高



中国时代经济出版社  
China Modern Economic Publishing House

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学 (第五版) 全程导学及习题全解 / 杨奇, 范广主编.

—北京: 中国时代经济出版社, 2008.3

(21 世纪高等院校经典教材同步辅导)

ISBN 978-7-80221-529-0

I. 无… II. ①杨…②范… 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 (2007) 第 197416 号

无机化学  
(第五版)  
全程导学及习题全解

杨奇  
范广  
主编

出版者	中国时代经济出版社
地址	北京市西城区车公庄大街乙 5 号 鸿儒大厦 B 座
邮政编码	100044
电话	(010) 68320825 (发行部) (010) 88361317 (邮购)
传真	(010) 68320634
发行	各地新华书店
印刷	北京新丰印刷厂
开本	787×1092 1/16
版次	2008 年 3 月第 1 版
印次	2008 年 3 月第 1 次印刷
印张	13.125
字数	200 千字
印数	1~5000 册
定价	16.00 元
书号	ISBN 978-7-80221-529-0

# 前 言

无机化学作为化学的分支之一,是研究无机物质的组成、性质、结构和反应的科学。它是化学中最古老的分支学科,同时也是化学、医学、生物等几个学科的基础必修课,在上述专业的研究生入学考试中通常作为必考专业课。大连理工大学无机化学教研室编的《无机化学》是教育部普通高等教育“十五”国家级规划教材,面向 21 世纪课程教材,同时也是许多高校相关专业的考研参考书。为配合该教材的使用,使学生更加准确、牢固的理解和掌握无机化学课程的基础知识和重点内容,培养正确的思维方法,有效提高学生的学习水平和应试能力,我们特编写了该书的配套教学参考书,全书主要由本章知识要点概述、典型例题讲解、习题全解三个部分组成。

本章知识要点概述部分依据教材的基本内容,简要概括了各章内容要点,并对各重难点做了进一步细致说明,使学生在在学习过程中做到目标明确,有的放矢;典型例题讲解部分精选教材外的典型习题,并做出详细解答,以帮助学生理解和掌握基本概念、基本理论和解题技巧,提高应用知识的能力;习题全解部分全面、规范的对教材中的课后习题做了解答,其中包括详细的解题步骤以及解题思路的阐述,以利于学生深入理解和掌握所学知识点,做到触类旁通,举一反三。

本书除可供相关专业学生作为学习辅导和考研参考书之外,也可作为教学参考用书。

参加本书编写的除杨奇、范广外,郭竞、王新智、聂富强、陈旭东、高栋、高小飞、刘厚勇、石占霞也为本书的题解和校对作了大量工作。在此一并表示诚挚的感谢,同时对《无机化学》(第五版)作者表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,加之时间仓促,错误和不当之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2008 年 1 月

# 目 录

第一章 气体	(1)
本章知识要点概述	(1)
典型例题讲解	(3)
习题全解	(3)
第二章 热化学	(10)
本章知识要点概述	(10)
典型例题讲解	(12)
习题全解	(12)
第三章 化学动力学基础	(20)
本章知识要点概述	(20)
典型例题讲解	(21)
习题全解	(22)
第四章 化学平衡 焓和 Gibbs 函数	(30)
本章知识要点概述	(30)
典型例题讲解	(32)
习题全解	(32)
第五章 酸碱平衡	(46)
本章知识要点概述	(46)
典型例题讲解	(50)
习题全解	(51)
第六章 沉淀溶解平衡	(69)
本章知识要点概述	(69)
典型例题讲解	(70)
习题全解	(70)
第七章 氧化还原反应 电化学基础	(83)
本章知识要点概述	(83)
典型例题讲解	(85)

习题全解	(86)
<b>第八章 原子结构</b>	(103)
本章知识要点概述	(103)
典型例题讲解	(105)
习题全解	(106)
<b>第九章 分子结构</b>	(112)
本章知识要点概述	(112)
典型例题讲解	(114)
习题全解	(115)
<b>第十章 固体结构</b>	(121)
本章知识要点概述	(121)
典型例题讲解	(122)
习题全解	(123)
<b>第十一章 配合物结构</b>	(129)
本章知识要点概述	(129)
典型例题讲解	(130)
习题全解	(131)
<b>第十二章 s 区元素</b>	(139)
本章知识要点概述	(139)
典型例题讲解	(139)
习题全解	(140)
<b>第十三章 p 区元素(一)</b>	(148)
本章知识要点概述	(148)
典型例题讲解	(149)
习题全解	(150)
<b>第十四章 p 区元素(二)</b>	(157)
本章知识要点概述	(157)
典型例题讲解	(158)
习题全解	(159)
<b>第十五章 P 区元素(三)</b>	(166)
本章知识要点概述	(166)
典型例题讲解	(167)
习题全解	(168)

第十六章 d 区元素(一) .....	(174)
(170) 本章知识要点概述 .....	(174)
(171) 典型例题讲解 .....	(175)
(172) 习题全解 .....	(175)
第十七章 d 区元素(二) .....	(188)
(181) 本章知识要点概述 .....	(188)
(182) 典型例题讲解 .....	(189)
(183) 习题全解 .....	(190)
第十八章 f 区元素 .....	(199)
(191) 本章知识要点概述 .....	(199)
(192) 典型例题讲解 .....	(200)
(193) 习题全解 .....	(200)
(194) .....	.....
(195) .....	.....
(196) .....	.....
(197) .....	.....
(198) .....	.....
(199) .....	.....
(200) .....	.....
(201) .....	.....
(202) .....	.....
(203) .....	.....
(204) .....	.....
(205) .....	.....
(206) .....	.....
(207) .....	.....
(208) .....	.....
(209) .....	.....
(210) .....	.....
(211) .....	.....
(212) .....	.....
(213) .....	.....
(214) .....	.....
(215) .....	.....
(216) .....	.....
(217) .....	.....
(218) .....	.....
(219) .....	.....
(220) .....	.....
(221) .....	.....
(222) .....	.....
(223) .....	.....
(224) .....	.....
(225) .....	.....
(226) .....	.....
(227) .....	.....
(228) .....	.....
(229) .....	.....
(230) .....	.....
(231) .....	.....
(232) .....	.....
(233) .....	.....
(234) .....	.....
(235) .....	.....
(236) .....	.....
(237) .....	.....
(238) .....	.....
(239) .....	.....
(240) .....	.....
(241) .....	.....
(242) .....	.....
(243) .....	.....
(244) .....	.....
(245) .....	.....
(246) .....	.....
(247) .....	.....
(248) .....	.....
(249) .....	.....
(250) .....	.....
(251) .....	.....
(252) .....	.....
(253) .....	.....
(254) .....	.....
(255) .....	.....
(256) .....	.....
(257) .....	.....
(258) .....	.....
(259) .....	.....
(260) .....	.....
(261) .....	.....
(262) .....	.....
(263) .....	.....
(264) .....	.....
(265) .....	.....
(266) .....	.....
(267) .....	.....
(268) .....	.....

# 第一章 气体

## 本章知识要点概述

### 一、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,分子之间没有作用力。实际上这种气体并不存在,只是人们研究气体状态变化时提出的一种物理模型。

对于一定量( $n$ )的理想气体,其温度( $T$ )、压力( $p$ )和体积( $V$ )确定后,系统的状态就确定了。 $N, T, V, p$ 之间的数学关系式为:

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

上式称为理想气体状态方程式。式中  $p$  的单位为 Pa,  $V$  的单位为  $\text{m}^3$ ,  $T$  的单位为 K,  $n$  的单位为 mol。摩尔气体常数  $R$  等于  $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

符合式(1-1)的气体是理想气体。通常可以把高温低压下的真实气体近似地看作理想气体,在大学基础化学中研究气体的状态变化时,除特殊指明外,可把系统中的气体都看作是理想气体。

在不同的特定条件下,理想气体状态方程式有不同的表达形式,各种形式有不同的应用。

(1)  $n$  一定,当  $p, V, T$  改变时,则有:

$$(p_1 V_1 / T_1) = (p_2 V_2 / T_2) \quad (1-1a)$$

(2)  $n, T$  一定,则有:

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

(3)  $n, p$  一定,则有:

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

(4)  $T, p$  一定,则有:

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

(5) 将  $n = m/M$  代入(1-1)中,则有:

$$M = (mRT) / pV \quad (1-1e)$$



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

(6) 将  $\rho = m/V$  代入(1-1e), 则有:

$$\rho = pM/RT \quad (1-1f)$$

## 二、分压定律

理想气体状态方程式不仅适用于单一组分的气体, 也适用于多组分的混合气体或其中某一种组分气体。在理想气体混合物中, 若各组分之间不发生化学反应, 也没有任何其他相互作用, 则它们之间互不干扰, 如同各自单独存在一样。混合气体中某组分 B 对器壁产生的压力称为该组分气体的分压力。某组分气体的分压力等于相同温度下该组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。

$$p_B = n_B RT/V \quad (1-2)$$

混合气体的总压( $p$ ) 等于各组分气体的分压( $p_B$ ) 之和, 即道尔顿分压定律:

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

某组分气体的分压等于该组分气体的物质的量分数(摩尔分数) 与总压的乘积:

$$p_B = (n_B/n)p \quad (1-4)$$

气体混合物中组分 B 的物质的量分数用  $x_B$  表示, 即  $x_B = n_B/n$ , 则有:

$$p_B = x_B p \quad (1-5)$$

## 三、分体积定律

理想气体混合物中某组分 B 的分体积是该组分气体具有与混合气体相同温度和压力时所占有的体积。

$$V_B = n_B RT/p \quad (1-6)$$

混合气体的总体积  $V$  等于各组分气体的分体积  $V_B$  之和, 即阿马格分体积定律:

$$V = V_1 + V_2 + \cdots + V_n \quad (1-7)$$

某组分气体的分体积等于该组分气体的物质的量分数与混合气体的总体积之积:

$$V_B = (n_B/n)V \quad (1-8)$$

气体混合物中组分 B 的物质的量分数用  $x_B$  表示, 即  $x_B = n_B/n$ , 则有:

$$V_B = x_B V \quad (1-9)$$

由式(1-5) 和(1-9) 可得出:

$$p_B/p = V_B/V = x_B \quad (1-10)$$

此式说明混合气体中某组分气体 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。从(1-10) 可以看出, 组分气体 B 的摩尔分数等于它的体积分数。

## 四、van der Waals 气体状态方程

理想气体状态方程式仅在足够低的压力和较高的温度下才适合于真实气体。实际气体与理想气体相比总有一定的偏差, 偏差的大小除与气体本身性质有关外, 还与温度、压力有关。当压力

较低、温度较高时的实际气体可近似看成理想气体。一般在常温常压下的实际气体与理想气体的偏差较小(在5%之内)。

荷兰物理学家 van der Waals 提出了被人们冠以他的名字的状态方程式—Van der Waals 气体状态方程,对理想气体状态方程式做出改进。 $a$  用于校正压力, $b$  是与分子间作用力有关的常数:

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

### 典型例题讲解

**【例】**一容器中有 4.4 g CO<sub>2</sub>, 14 g N<sub>2</sub>, 12.8 g O<sub>2</sub>, 气体总压为 2.026 × 10<sup>5</sup> Pa, 求各组分的分压。

**【解答】** 混合气体中各组分气体的物质的量分别为:

$$n(\text{CO}_2) = 4.4 \text{ g} / 44 \text{ g} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = 14 \text{ g} / 28 \text{ g} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.5 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = 12.8 \text{ g} / 32 \text{ g} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.4 \text{ mol}$$

由道尔顿分压定律  $p_B = (n_B/n)p$ , 得

$$p(\text{CO}_2) = [0.1 \text{ mol} / (0.1 + 0.5 + 0.4) \text{ mol}] \times 2.026 \times 10^5 \text{ Pa} = 2.026 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p(\text{N}_2) = [0.5 \text{ mol} / (0.1 + 0.5 + 0.4) \text{ mol}] \times 2.026 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p(\text{O}_2) = [0.4 \text{ mol} \cdot \text{L} / (0.1 + 0.5 + 0.4) \text{ mol}] \times 2.026 \times 10^5 \text{ Pa} = 8.104 \times 10^4 \text{ Pa}$$

### 习题全解

1. 有多个用氦气填充的气象探测气球, 在使用过程中, 气球中氦的物质的量保持不变, 它们的初始状态和最终状态的实验数据如下表所示。试通过计算确定表中空位所对应的物理量, 以及由(2)的始态求得  $M(\text{He})$  和(3)的始态条件下  $\rho(\text{He})$ 。

	$n$ 或 $m$	始 态			终 态		
		$p_1$	$V_1$	$t_1$ 或 $T_1$	$p_2$	$V_2$	$t_2$ 或 $T_2$
(1)	$n = ( ) \text{ mol} \cdot \text{L}$	110.0 kPa	$5.00 \times 10^5 \text{ L}$	47.00 °C	110.0 kPa		17.00 °C
(2)	637 g	1.02 atm	$3.50 \text{ m}^3$	0.00 °C		$5.10 \text{ m}^3$	0.00 °C
(3)	—	0.98 atm	$10.0 \text{ m}^3$	303.0 K	0.60 atm	$13.6 \text{ m}^3$	

**【解答】** (1) 已知  $p_1 = p_2 = 110.0 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = 5.00 \times 10^5 \text{ L}$ ,

$$T_1 = (273.15 + 47.00)\text{K} = 320.15\text{K}, T_2 = 290.15\text{K}$$

$n, p$  恒定,  $V_1/V_2 = T_1/T_2$  (Charles)

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} = \frac{5.00 \times 10^3 \text{ L} \times 290.15\text{K}}{320.15\text{K}} = 4.53 \times 10^3 \text{ L}$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{110.0\text{kPa} \times 5.00 \times 10^3 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 320.15\text{K}} = 207 \text{ mol}$$

(2) 已知  $p_1 = 1.02\text{atm} \times \frac{101.325 \text{ kPa}}{1\text{atm}} = 103.4 \text{ kPa}$ ,

$$V_1 = 3.50\text{m}^3 \times \frac{1.00 \times 10^3 \text{ L}}{1\text{m}^3} = 3.50 \times 10^3 \text{ L},$$

$$V_2 = 5.10 \times 10^3 \text{ L}, T_1 = T_2 = 273.15\text{K}$$

$n, T$  恒定,  $p_1 V_1 = p_2 V_2$  (Boyle 定律)

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{103.4 \text{ kPa} \times 3.50 \times 10^3 \text{ L}}{5.10 \times 10^3 \text{ L}} = 71.0 \text{ kPa}$$

根据  $M = \frac{mRT}{\rho V}$

$$M(\text{He}) = \frac{637\text{g} \times 3.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15\text{K}}{103.4 \text{ kPa} \times 3.50 \times 10^3 \text{ L}} = 4.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 已知  $p_1 = (101.325 \times 0.98) \text{ kPa} = 99.30 \text{ kPa}$ ,

$$V_1 = 10.0\text{m}^3 = 1.00 \times 10^4 \text{ L}, T_1 = 303.0\text{K}, p_2 = 60.80 \text{ kPa}, V_2 = 1.36 \times 10^4 \text{ L}$$

$n$  一定,  $p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$

$$T_2 = \frac{60.80 \text{ kPa} \times 1.36 \times 10^4 \text{ L} \times 303.0\text{K}}{99.30 \text{ kPa} \times 1.00 \times 10^4 \text{ L}} = 252.3 \text{ K}$$

$$\rho(\text{He}) = \frac{p_1 M(\text{He})}{TR_1} = \frac{99.30 \text{ kPa} \times 4.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 303.0\text{K}} = 0.158 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

**【解题思路】** 这是一道利用理想气体状态方程的综合性题目。

2. 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  $4.107 \text{ g}$ ,其体积为  $0.500 \text{ L}$ ,压力为  $202.65 \text{ kPa}$ ,温度为  $0^\circ\text{C}$ 。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。

**【解答】** (1) 由已知条件,将  $0^\circ\text{C}$ ,  $202.65 \text{ kPa}$  下气体体积转换成标准状况下气体体积。根据 Boyle 定律:

$$V = \frac{202.65 \text{ kPa} \times 0.500 \text{ L}}{101.32 \text{ kPa}} = 1.00 \text{ L}$$

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

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

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

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

则该氮氧化物的化学式为  $\text{N}_2\text{O}_4$ 。

**【解题思路】** 利用理想气体方程确定化合物的化学式。

3. 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。

**【解答】** 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  $N(\text{C})$ ,  $N(\text{H})$ 。

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

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

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

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

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

由此确定该化合物的化学式为  $\text{C}_2\text{H}_6$ 。

**【解题思路】** 利用理想气体方程的变形确定化合物的化学式。

4. 在容积为 50.0 L 的容器中, 充有 140.0 g 的 CO 和 20.0 g 的  $\text{H}_2$ , 温度为 300 K。试计算: (1) CO 与  $\text{H}_2$  的分压; (2) 混合气体的总压。

**【解答】** (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。

$$n(\text{CO}) = \frac{m(\text{CO})}{M(\text{CO})} = \frac{14.0 \text{ g}}{28.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.0 \text{ mol}$$

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

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

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

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

**【解题思路】** 本题考察分压定律。

5. 在激光放电电池中的气体是由 2.0 mol  $\text{CO}_2$ , 1.0 mol  $\text{N}_2$  和 16.0 mol  $\text{He}$  组成的混合物, 总压为 0.30 MPa。计算各组分分压。

【解答】 已知  $n(\text{CO}_2) = 2.0 \text{ mol}$ ,  $n(\text{N}_2) = 1.0 \text{ mol}$ ,  $n(\text{He}) = 16.0 \text{ mol}$ ,

$$n = n(\text{CO}_2) + n(\text{N}_2) + n(\text{He}) = 19.0 \text{ mol}, p = 0.30 \text{ MPa}$$

根据分压定律  $p_B = \frac{n_B}{n} \times p$ , 可得

$$p(\text{CO}_2) = 0.0316 \text{ MPa}; p(\text{N}_2) = 0.0158 \text{ MPa}; p(\text{He}) = 0.2526 \text{ MPa}$$

6. 在实验室中用排水集气法收集制取的氢气。在  $23^\circ\text{C}$ , 100.5 kPa 压力下, 收集了 370.0 mL 的气体 ( $23^\circ\text{C}$  时, 水的饱和蒸气压 2.800 kPa)。试求: (1)  $23^\circ\text{C}$  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, 集气瓶中已充有氮气 20.0 mL, 其温度也是  $23^\circ\text{C}$ , 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?

【解答】 (1)  $23^\circ\text{C}$  时,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.800 \text{ kPa}$ , 则

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

$$(2) n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)V}{RT} = \frac{97.7 \text{ kPa} \times 0.3700 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 23) \text{ K}} = 0.0147 \text{ mol}$$

(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  $\text{H}_2$  与  $\text{N}_2$  分压之和为:

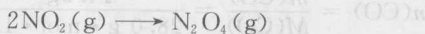
$$p'(\text{H}_2) + p(\text{N}_2) = p - p(\text{H}_2\text{O}) = (100.5 - 2.800) \text{ kPa} = 97.7 \text{ kPa}$$

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

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

与 (2) 相比较,  $n(\text{H}_2)$  不变。

7. 当  $\text{NO}_2$  被冷却到室温时, 发生聚合反应:



若在高温下将 15.2 g  $\text{NO}_2$  充入 10.0 L 的容器中, 然后使其冷却到  $25^\circ\text{C}$ 。测得总压为 0.500 atm。试计算  $\text{NO}_2(\text{g})$  和  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  的摩尔分数和分压。

【解答】 根据已知条件,  $\text{NO}_2$  的物质的量  $n_0(\text{NO}_2)$ :

$$n_0(\text{NO}_2) = \frac{m(\text{NO}_2)}{M(\text{NO}_2)} = \frac{15.2 \text{ g}}{46.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.330 \text{ mol}$$

从高温到  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{NO}_2$  的一部分发生了聚合反应生成  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 但是  $n(\text{N})$  不变。根据反应方程式, 可得  $25^\circ\text{C}$  下:

$$n(\text{NO}_2) + 2n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.330 \text{ mol} \quad (1)$$

再根据分压定律:

$$p(\text{NO}_2) + p(\text{N}_2\text{O}_4) = 101.325 \text{ kPa} \times 0.500 = 50.7 \text{ kPa}$$

$$\frac{n(\text{NO}_2)RT}{V} + \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4)RT}{V} = 50.7 \text{ kPa}$$

$$n(\text{NO}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{50.7 \text{ kPa} \times 10.0 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}$$

$$n(\text{NO}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.205 \text{ mol} \quad (2)$$

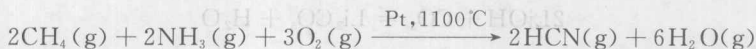
联立解得

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.125 \text{ mol}, n(\text{NO}_2) = 0.077 \text{ mol},$$

$$x(\text{NO}_2) = 0.077/0.205 = 0.38, x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.62$$

$$p(\text{NO}_2) = 50.7 \text{ kPa} \times 0.38 = 19.3 \text{ kPa}, p(\text{N}_2\text{O}_4) = 31.4 \text{ kPa}.$$

8. 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3.0 L CH<sub>4</sub>反应需要氨的体积;(2)与3.0 L CH<sub>4</sub>反应需要氧气的体积;(3)当3.0 L CH<sub>4</sub>完全反应后,生成的HCN(g)和H<sub>2</sub>O(g)的体积。

【解答】 根据 Avogadro 定律,  $T, p$  一定, 体积比等于物质的量之比。按配平了的化学反应计量式, 计算所求各物种体积。

$$(1) V(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{CH}_4)} V(\text{CH}_4) = \frac{2}{2} \times 3.0 \text{ L} = 3.0 \text{ L}$$

$$(2) V(\text{O}_3) = \frac{n(\text{O}_3)}{n(\text{CH}_4)} V(\text{CH}_4) = \frac{3}{2} \times 3.0 \text{ L} = 4.5 \text{ L}$$

$$(3) V(\text{HCN}) = \frac{n(\text{HCN})}{n(\text{CH}_4)} V(\text{CH}_4) = \frac{2}{2} \times 3.0 \text{ L} = 3.0 \text{ L}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CH}_4)} V(\text{CH}_4) = \frac{6}{2} \times 3.0 \text{ L} = 9.0 \text{ L}$$

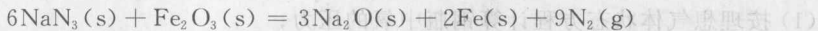
【解题思路】 正确的掌握 Avogadro 定律的概念是解答本题的基础。

9. 为了行车安全,可在汽车上装备气袋,以便必要时保护司机和乘客。这种气袋是用氮气充填的,所用氮气是由叠氮化钠( $\text{NaN}_3, \text{s}$ )与三氧化二铁在火花的引发下反应生成的(其他产物还有氧化钠和铁)。

(1) 写出该反应方程式并配平之;

(2) 在  $25^\circ\text{C}, 748 \text{ mmHg}$  下,要产生  $75.0 \text{ L}$  的  $\text{N}_2$  需要叠氮化钠的质量是多少?

【解答】 (1) 根据给出的反应物和产物,配平的反应方程式为:



(2) 先求出氮的物质的量

$$n(\text{N}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{748\text{mmHg} \times 101.325\text{ kPa} \times 75.0\text{ L}}{760\text{mmHg} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{ K}} = 3.02\text{ mol}$$

在配平了的反应方程式中,各物种消耗或生成的物质的量之比等于相应的化学计量数之比。

$$n(\text{NaN}_3) : n(\text{N}_2) = 6 : 9$$

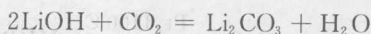
$$n(\text{NaN}_3) = \frac{6n(\text{N}_2)}{9} = \frac{6 \times 3.02\text{ mol}}{9} = 2.01\text{ mol}$$

$$m(\text{NaN}_3) = M(\text{NaN}_3)n(\text{NaN}_3) = 65.0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.01\text{ mol} = 131\text{ g}$$

**【解题思路】**解答本类习题的关键在于正确的书写化学反应方程式,以及判断各物种消耗或生成的物质的量与相应的化学计量数之间的关系。

10. 一个人每天呼出的  $\text{CO}_2$  相当于标准状况下的  $5.8 \times 10^2\text{ L}$ 。在空间站的密闭舱中,宇航员呼出的  $\text{CO}_2$  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  $\text{LiOH}$  的质量。

**【解答】** 反应方程式为:



由题得,标准状况下  $V(\text{CO}_2) = 5.8 \times 10^2\text{ L}$ ,所以

$$n(\text{CO}_2) = V(\text{CO}_2)/22.4\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 26\text{ mol}$$

根据方程式得知  $\frac{n(\text{LiOH})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{2}{1} = 2$ ,所以

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

因此,所需的  $\text{LiOH}$  的质量为:

$$m(\text{LiOH}) = n \times M = 52\text{ mol} \times 24\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1243\text{ g}$$

11. 地球上物体的逃逸速度为  $11.2\text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计算  $\text{He}, \text{Ar}, \text{Xe}$  在  $2000\text{ K}$  的方均根速度。由计算结果可帮助你了解为什么大气中  $\text{He}$  的丰度(含量)最小。

**【解答】**  $M(\text{He}) = 4.0026 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ar}) = 39.948 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$v_{\text{rms}}(\text{He}) = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 2000\text{ K}}{4.0026 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 3.530\text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$$

同样,可求得  $v_{\text{rms}}(\text{Ar}), v_{\text{rms}}(\text{Xe})$ ,

$$v_{\text{rms}}(\text{Ar}) = \sqrt{\frac{M(\text{He})}{M(\text{Ar})}} v_{\text{rms}}(\text{He}) = \sqrt{\frac{4.0026}{39.948}} \times 3.530\text{ km} \cdot \text{s}^{-1} = 1.117\text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{\text{rms}}(\text{Xe}) = \sqrt{\frac{4.0026}{131.29}} \times 3.53\text{ km} \cdot \text{s}^{-1} = 0.616\text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$$

由于  $v_{\text{rms}}(\text{He})$  最大,所以逃离了地球的氦比较多,其丰度最小。然而,元素在地壳中的丰度不仅仅取决于逃逸速度,还与物质衰变等因素有关。

12. 在容积为  $40.0\text{ L}$  氧气钢瓶中充有  $8.00\text{ kg}$  的氧,温度为  $25^\circ\text{C}$ 。

(1) 按理想气体状态方程计算钢瓶中氧的压力;

(2) 再根据 van der Waals 方程计算氧的压力;

(3) 确定两者的相对偏差。

$$\text{【解答】 } n(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{8.00 \times 10^3 \text{ g}}{32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.50 \times 10^2 \text{ mol}$$

$$(1) p_1 = \frac{nRT}{V} = \frac{2.50 \times 10^2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{40.0 \text{ L}} \\ = 1.55 \times 10^4 \text{ kPa}$$

(2) 查教材得氧的 van der Waals 常量:

$$a = 0.1378 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} = 0.1378 \times 10^3 \text{ kPa} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2};$$

$$b = 0.3183 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.03183 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

根据 van der Waals 方程

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

$$p = \left[ \frac{2.50 \times 10^2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{40.0 \text{ L} - 3.50 \times 10^2 \text{ mol} \times 0.03183 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \right] - \left[ \frac{0.1378 \times 10^3 \text{ kPa} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \times (2.50 \times 10^2 \text{ mol})^2}{(40.0 \text{ L})^2} \right] \\ = 1.40 \times 10^4 \text{ kPa}$$

$$(3) \text{ 相对偏差: } d_r = \frac{1.55 \times 10^4 - 1.40 \times 10^4}{1.40 \times 10^4} \times 100\% = 11\%$$

13. 不查表, 确定下列气体:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  中, 其 van der Waals 常量  $b$  最大的是哪一种气体?

【解答】 通常, 摩尔质量比较大的气体, 分子的体积较大, 其分子间力往往较大, 则  $b$  较大。因此  $M(\text{C}_3\text{H}_8)$  最大, 则其  $b$  最大。

14. 比较  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  和  $\text{CH}_4$  的 van der Waals 常量  $a$ , 预测分子间力最大的是哪一种气体。

【解答】  $M(\text{CO}_2)$  最大,  $a$  最大, 则分子间力最大的是  $\text{CO}_2$ 。



## 第二章 热化学

### 本章知识要点概述

#### 一、热力学第一定律

热力学第一定律的实质是能量守恒与转化定律。热力学第一定律可以简述为：系统的热力学能的变化( $\Delta U$ )等于系统从环境吸收的热量加上环境对系统所做的功。热力学第一定律的数学表示式为：

$$\Delta U = Q + W \quad (2-1)$$

热力学能(内能)是系统内部能量的总和,是状态函数。热力学能的变化只与系统的始态和终态有关,而与变化所经历的途径无关。

热和功是系统与环境之间能量传递的两种形式,能量的传递具有方向性。热力学上规定:系统吸热, $Q > 0$ ;系统放热, $Q < 0$ 。环境对系统做功, $W > 0$ ;系统对环境做功, $W < 0$ 。热和功都不是状态函数,功有机械功、电功、表面功和体积功等多种形式。在化学变化和相变化中常伴随着体积的变化,系统因体积变化而对抗外压所做的功称为体积功,其他形式的功统称为非体积功。

#### 二、焓与焓变

化学反应中伴随着新物质的生成常发生能量的变化,若使生成物的温度回到反应物的起始温度,并且反应过程中系统只对抗外压做体积功时,反应所吸收或放出的热量称为化学反应的反应热。反应热与系统的组成、状态以及反应条件有关。

(1) 恒容反应热: $Q_V$

对于封闭系统,在定容过程中, $\Delta V = 0, W = 0$

非体积功为零, $Q_V = \Delta U$

$Q_V$  为定容反应热。

定容过程中完成的反应称定容反应,其热效应称定容反应热—— $Q_V$ 。

$Q_V = \Delta U$  即定容反应过程中,体系吸收的热量全部用来改变体系的内能。

(2) 定压反应热: $Q_p$