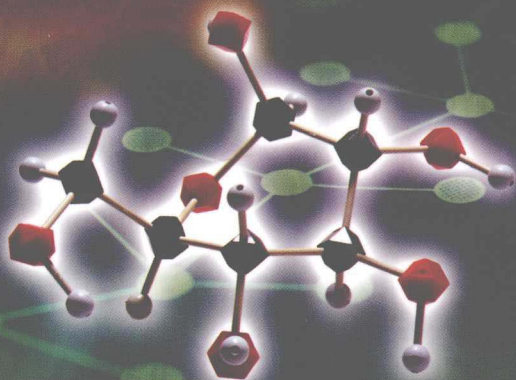


■ 高等学校理工科化学化工类规划教材辅导用书

无机与分析化学

学习指导

陈若愚 朱建飞 主编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

无机与分析化学 学习指导

陈若愚 朱建飞 主编

大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学学习指导 / 陈若愚, 朱建飞主编.
— 大连: 大连理工大学出版社, 2011. 9
ISBN 978-7-5611-6439-6

I. ①无… II. ①陈… ②朱… III. ①无机化学—高等学校—教学参考资料②分析化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 165997 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 邮购: 0411-84703636 传真: 0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连印刷三厂印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 140mm×203mm	印张: 9.125	字数: 225 千字
2011 年 9 月第 1 版	2011 年 9 月第 1 次印刷	

责任编辑: 于建辉

责任校对: 刘华夏

封面设计: 宋 蕾

ISBN 978-7-5611-6439-6

定 价: 18.00 元

前 言

《无机与分析化学》是化学化工类专业的第一门专业基础课程。当前的高考制度决定了高中教育大都是以应试教育为主,造成了刚进入大学本科的一年级学生往往面对着厚厚的书本感到无所适从。编写本书的目的之一就是为了指导学生的学习方法,提高学生的学习能力,帮助学生尽快完成从中学生到大学生的角色转换。目的之二则由本课程的任务决定,工科院校人才培养的总目标是培养全面发展的高素质工程应用型人才,本课程的内容是培养目标的知识结构体系的重要组成部分,因此,编写本书的目的之二是为了帮助学生从总体上了解并掌握《无机与分析化学》的知识结构体系。

参加本书编写的有:朱建飞(第1、11章)、赖梨芳(第2、5章)、佟慧娟(第3、4章)、戎红仁(第6章)、陈若愚(第7、8章)、刘琦(第9章)、王国平(第10、12章),全书由朱建飞统稿并最后定稿。

限于编者的学识水平,书中错误之处在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者

2011年3月于常州

目 录

第 1 章 绪论 / 1	
第 2 章 化学平衡的基本概念 / 5	
教学基本要求 / 5	重点内容概要 / 5
例题解析 / 7	习题选解 / 9
同步练习 / 12	同步练习参考答案 / 13
第 3 章 定量分析概论 / 15	
教学基本要求 / 15	重点内容概要 / 15
例题解析 / 21	习题选解 / 24
同步练习 / 33	同步练习参考答案 / 37
第 4 章 酸碱平衡和酸碱滴定法 / 41	
教学基本要求 / 41	重点内容概要 / 41
例题解析 / 53	习题选解 / 57
同步练习 / 71	同步练习参考答案 / 75
第 5 章 沉淀平衡和沉淀滴定法 / 78	
教学基本要求 / 78	重点内容概要 / 78
例题解析 / 80	习题选解 / 84
同步练习 / 93	同步练习参考答案 / 96
第 6 章 氧化还原平衡与氧化还原滴定 / 99	
教学基本要求 / 99	重点内容概要 / 100
例题解析 / 111	习题选解 / 118
同步练习 / 134	同步练习参考答案 / 144
第 7 章 原子结构 / 150	
教学基本要求 / 150	重点内容概要 / 150
例题解析 / 153	习题选解 / 157
同步练习 / 160	同步练习参考答案 / 163
第 8 章 化学键和分子结构 / 164	
教学基本要求 / 164	重点内容概要 / 164

例题解析/ 169	习题选解/ 172
同步练习/ 177	同步练习参考答案/ 180
第 9 章 配位平衡与配位滴定法 / 183	
教学基本要求/ 183	重点内容概要/ 183
例题解析/ 188	习题选解/ 203
同步练习/ 218	同步练习参考答案/ 220
第 10 章 s 区元素 / 221	
教学基本要求/ 221	重点内容概要/ 221
例题解析/ 222	习题选解/ 224
同步练习/ 229	同步练习参考答案/ 231
第 11 章 p 区元素 / 232	
教学基本要求/ 232	重点内容概要/ 232
例题解析/ 242	习题选解/ 244
同步练习/ 250	同步练习参考答案/ 254
第 12 章 过渡元素 / 257	
教学基本要求/ 257	重点内容概要/ 257
例题解析/ 263	习题选解/ 269
同步练习/ 279	同步练习参考答案/ 282

第1章 绪论

基础化学课程是化学化工专业及其与化学化工有关的专业如应化、轻化、生工、制药、高分子、材料、材化等的必修课程。传统意义上的基础化学课程指的是《无机化学》、《分析化学》、《有机化学》和《物理化学》这四门基础化学。《无机与分析化学》是《无机化学》和《分析化学》中的化学分析部分合并而成的一门新课程。之所以要合并,是因为进入二十一世纪后,教学改革对基础化学教学的最直接的影响就是教学学时数不断减少,使教学内容与教学学时之间的矛盾十分突出。要化解这一矛盾,显然不能简单删减教学内容,因为无机化学和分析化学这两门课程经历数百年的发展,具备了完整的知识结构体系和严密的教学逻辑,教学内容的简单删减,会破坏课程的系统性和教学的逻辑性,也会破坏知识结构的完整性。化解这一矛盾的有效方法是对教学内容进行重新整合。考虑到在无机化学和分析化学这两门课程中,无机化学的四大平衡——酸碱平衡、配位平衡、氧化还原平衡和沉淀平衡正是化学分析的酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定和重量分析的理论基础。因此,将无机化学和分析化学中的化学分析部分合并,不会破坏课程的系统性和教学的逻辑性,而且可以避免教学内容的重复,压缩了学时。

作为高等学校化学化工等专业的第一门基础化学课,《无机与分析化学》是培养化学化工和材料等专业工程技术人才整体知识结构的重要组成部分,也是培养学生严格、认真和实事求是的科学态度;精密、细致的科学实验技能;观察、分析和判断问题的能力的一个必不可少的环节。

1. 《无机与分析化学》的知识结构体系

《无机与分析化学》的知识结构体系可以用两条主线和一些必备的基本概念概括。

第一条主线是与化学平衡有关的基础知识,主要内容是用化学平衡的基本概念讨论不同类型的化学反应,得到无机化学的四大平衡:酸碱平衡、沉

淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡。然后讨论无机化学的四大平衡在分析化学中的应用,这就是以四大平衡为基础的滴定分析法:酸碱滴定法、沉淀溶解滴定法、氧化还原滴定法和配位滴定法。

第二条主线是以物质结构初步知识和元素周期系为基础,讨论元素和化合物的结构与性质的关系、性质与用途的联系。主要内容有原子结构、化学键和分子结构、晶体结构、元素和化合物。

两条主线在内容上并不是完全独立的,它们之间有一定程度的相互渗透,如讨论酸碱理论、氧化还原的基本概念、配位化合物的基本知识等内容是在物质结构知识的基础上进行的,而讨论化合物的性质、制备往往离不开化学平衡的基础知识。

一些必备的基本概念指的是《无机化学》和《分析化学》中的最基本的常识和概念,它们中的许多已经在中学化学中有所涉及。《无机化学》的基本概念主要有酸碱理论、溶液的 pH、溶解度、氧化和还原、元素周期律、离子键和共价键等;《分析化学》的基本概念主要有定量分析的一般程序、分析结果的表示方法、定量分析的误差、有效数字及其运算规则、可疑数据的取舍、分析结果的计算及其评价、标准溶液及其配制方法、酸碱指示剂的作用原理及选择、金属指示剂的作用原理及选择、氧化还原滴定的指示剂等。

2. 学习《无机与分析化学》的方法

学习《无机与分析化学》的方法与学习其他课程方法是完全相同的,因此,学习的四个环节“预习—听课—复习—作业”缺一不可。这四个环节的每一个都有具体的目标:

预习是为了了解内容和发现问题,通过浏览可以大致了解内容,但预习的主要目的是发现问题。通过自学,学生一般能理解甚至掌握课本中的大部分内容,只有很少一部分内容不易理解,这就是教学中的难点问题。预习就是要找出这些问题,以待在后面的环节中解决。

听课的目的一是要检验自认为理解或掌握的内容与教师的讲解是否一致,二是要通过认真听取教师对教学难点的讲解,以解决自己在预习时发现的难以理解的问题。

复习是学习过程中最重要的环节,目的是消化学习内容,使之真正成为自己的知识。在这个过程中,不但要熟读课本,而且要阅读各种课外资料。

作业是对内容掌握程度的自我检测过程,通过作业,可以对学习情况有

一个清楚的了解,而要做到这一点,就必须独立完成作业。

对内容的掌握,并不在于是否会解某些具体的题目,题目的类型可以千变万化,同一问题可以用不同的方法提出,关键在于找出主要矛盾,学会举一反三,就能解出各种类型的题目。例如下面几个题目,无论是形式上还是内容上的差别都很大:

(1)某温度时,反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\ominus = 4 \times 10^{-2}$, 则反应 $\text{HBr}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\ominus$ 等于()。

- A. $\frac{1}{4 \times 10^{-2}}$ B. $\frac{1}{\sqrt{4 \times 10^{-2}}}$ C. 4×10^{-2} D. $\sqrt{4 \times 10^{-2}}$

(2)试说明共轭酸碱对的 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 之间的关系。

(3)若已知 $K_{\text{sp}, \text{Mg}(\text{OH})_2}^\ominus$ 和 $K_{\text{b}, \text{NH}_3}^\ominus$, 试计算 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数。

(4)若 250 mL 水中最多能溶解 $4.13 \times 10^{-5} \text{ mol Mg}(\text{OH})_2$, 那么 1.0 L 0.050 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4Cl 能否完全溶解 0.020 mol $\text{Mg}(\text{OH})_2$? (已知: $K_{\text{b}, \text{NH}_3}^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$)

(5)要使 0.1 mol AgCl 完全溶解在 1.0 L 氨水中。问 NH_3 溶液的初始浓度至少需要多大? 若是 0.1 mol AgI 呢? ($K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1.1 \times 10^7$; $K_{\text{sp}, \text{AgCl}}^\ominus = 1.8 \times 10^{-10}$; $K_{\text{sp}, \text{AgI}}^\ominus = 8.51 \times 10^{-17}$)

(6)已知: $K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1.7 \times 10^7$, $K_{\text{b}, \text{NH}_3}^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$, 将 0.2 mol/L 的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液与 0.6 mol/L 的 HNO_3 溶液等体积混合, 计算 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的浓度。

这些题目的主要矛盾是反应的平衡常数,而这里计算平衡常数的关键是多重平衡规则,有了平衡常数,就可以按题目的要求做出解答。

《无机与分析化学》的学习方法可以用图 1-1 总结。

学习是一个终身任务,大学四年一晃即过。只有学会了学习方法,才能终身受益。常说学海无涯苦作舟,但是只要有正确的学习方法,就能从内容中找出美感,享受快乐的学习生活。

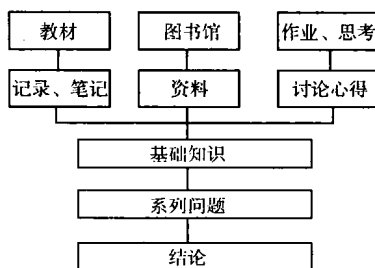


图 1-1

第2章 化学平衡的基本概念

● 教学基本要求 ●

1. 掌握化学平衡的有关概念,会判断化学平衡移动的方向。
2. 掌握标准平衡常数的表达方法。
3. 掌握多重平衡规则,会用多重平衡规则计算化学反应的平衡常数。

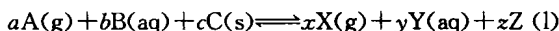
● 重点内容概要 ●

1. 化学平衡

在一定温度下,在密闭容器中,当可逆反应的 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 时,体系所处的状态称为化学平衡态,简称化学平衡。

2. 标准平衡常数

对于一般的化学反应,在一定的温度下:



反应标准平衡常数的通式可写成:

$$K^{\ominus} = \frac{[p_X/p^{\ominus}]^x [c_Y/c^{\ominus}]^y}{[p_A/p^{\ominus}]^a [c_B/c^{\ominus}]^b}$$

在应用标准平衡常数的过程中,应注意以下几点:

- (1) 因为压力和浓度除以各自的标准态,所以 $K^{\ominus}$ 的量纲是 1。
- (2) 标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 的数值不随浓度(或分压)的变化而变化,它仅是温度的函数。
- (3) 标准平衡常数表达式中各物质的浓度(或分压)都指的是平衡状态时的浓度(或分压)。
- (4) 在标准平衡常数表达式中,通常将生成物的浓度(或分压)写在分式的上面,反应物的浓度(或分压)写在分式的下面,式中每种物质的浓度(或分压)

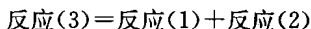
压)的方次数就是化学方程式中该物质的计量系数。

(5)若同一反应的化学方程式写法不同,则标准平衡常数将不同。

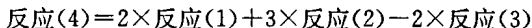
(6)对于有固体或纯液体参加的可逆反应,则把它们的浓度(或分压)当作常数 1,在标准平衡常数表达式中不表示。

3. 多重平衡规则

几个反应相加(或相减)得到另一个反应时,则所得反应的标准平衡常数等于几个反应的标准平衡常数的乘积(或商)。例如:



$$K_3^\ominus = K_1^\ominus \times K_2^\ominus$$



$$K_4^\ominus = (K_1^\ominus)^2 \times (K_2^\ominus)^3 / (K_3^\ominus)^2$$

4. 标准平衡常数的应用

(1)判断化学反应的程度

一般而言, $K^\ominus$ 越大,反应进行得越完全, $K^\ominus$ 越小,反应进行得越不完全,当 $10^{-3} < K^\ominus < 10^3$ 时,反应物只是部分地转化为生成物。

(2)预测化学反应的方向

利用反应商 Q 和标准平衡常数 $K^\ominus$ 的相对大小可以预测在任意状态下反应将要进行的方向。这个规则称为反应商判据:

$Q < K^\ominus$ 反应正向进行

$Q = K^\ominus$ 系统处于平衡状态

$Q > K^\ominus$ 反应逆向进行

化学平衡的过程就是反应商 Q 逐渐向标准平衡常数 $K^\ominus$ 趋近,最终相等的过程。

(3)利用标准平衡常数计算化学平衡的组成

对可逆反应,反应不可能进行到底,也就是说,当反应达到平衡时,总会有部分的反应物没有转化成为产物。我们定义转化率来表示反应在理论上进行的完全程度,转化率用 α 来表示:

$$\alpha = \frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{反应开始时该反应物的总量}} \times 100\%$$

5. 化学平衡的移动

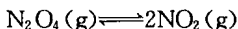
在一定条件下,化学反应可以达到平衡状态。当条件改变时,原来的平

衡状态被破坏,反应向某一方向进行,直到重新达到平衡状态。这种因外界条件改变使化学反应从一种平衡状态向另一种平衡状态改变的过程叫做化学平衡的移动。影响化学平衡的因素有浓度、压力、温度和催化剂等。

● 例题解析 ●

【例 1】 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的分解反应为 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $K^\ominus = 0.116$, 试求此温度下, 当体系的平衡总压为 200 kPa 时, $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡转化率。

解 因为反应的标准平衡常数只是温度的函数, 与反应开始时物质的量无关, 所以, 可设开始时 N_2O_4 的物质的量为 1 mol , 平衡转化率为 α 。



起始时物质的量/mol	1	0
变化的物质的量/mol	$-\alpha$	2α
平衡时物质的量/mol	$1-\alpha$	2α
平衡时总物质的量/mol	$n_{\text{总}} = 1-\alpha+2\alpha = 1+\alpha$	
平衡时各气体的分压为		

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = p_{\text{总}} \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad p(\text{NO}_2) = p_{\text{总}} \times \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

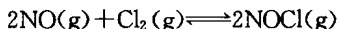
$$K^\ominus = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\ominus]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\ominus} = 0.116 = \frac{[2\alpha/(1+\alpha)]^2}{(1-\alpha)/(1+\alpha)} \times \frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}$$

$$\alpha = 11.9\%$$

即在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 200 kPa 下 N_2O_4 的平衡转化率为 11.9% 。

【例 2】 将 1.500 mol NO 、 1.000 mol Cl_2 和 2.500 mol NOCl 在容积为 15.0 L 的容器中混合。在 503 K , 反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g})$ 达到平衡时测得有 3.060 mol NOCl 存在。计算平衡时 NO 的物质的量和该反应的标准平衡常数。

解法 1 以物质的量的变化为基础进行计算。平衡时 NOCl 的物质的量增加了 $(3.060 - 2.500)\text{ mol} = 0.560\text{ mol}$, 由反应方程式中各物质的计量数可以确定平衡组成:



起始时/mol	1.500	1.000	2.500
变化量/mol	-0.560	$-\frac{1}{2} \times 0.560$	0.560
平衡时/mol	0.940	0.720	3.060

$$p(\text{NO}) = \frac{n(\text{NO})RT}{V} = \frac{0.940 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 503 \text{ K}}{15.0 \text{ L}} = 262 \text{ kPa}$$

$$p(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2)p(\text{NO})}{n(\text{NO})} = \frac{0.720 \text{ mol} \times 262 \text{ kPa}}{0.940 \text{ mol}} = 201 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NOCl}) = \frac{n(\text{NOCl})p(\text{NO})}{n(\text{NO})} = \frac{3.060 \text{ mol} \times 262 \text{ kPa}}{0.940 \text{ mol}} = 853 \text{ kPa}$$

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{NOCl})/p^\ominus]^2}{[p(\text{NO})/p^\ominus]^2 [p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]} = \frac{(853/100)^2}{(262/100)^2 (201/100)} = 5.27$$

解法 2 该反应为定温定容下的气相反应, 各组分气体的分压与其物质的量成正比, 分压的变化量与各相应物质计量数成正比, 因此, 可以比较简便地计算各物质的平衡分压。反应开始时各物质的分压为

$$\begin{aligned} p(\text{NO}) &= \frac{n(\text{NO})RT}{V} \\ &= \frac{1.500 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 503 \text{ K}}{15.0 \text{ L}} = 418 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p(\text{Cl}_2) &= \frac{n(\text{Cl}_2)RT}{V} \\ &= \frac{1.000 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 503 \text{ K}}{15.0 \text{ L}} = 279 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p(\text{NOCl}) &= \frac{n(\text{NOCl})RT}{V} \\ &= \frac{2.500 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 503 \text{ K}}{15.0 \text{ L}} = 697 \text{ kPa} \end{aligned}$$

平衡时:

$$\begin{aligned} p(\text{NOCl}) &= \frac{n(\text{NOCl})RT}{V} \\ &= \frac{3.060 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 503 \text{ K}}{15.0 \text{ L}} = 853 \text{ kPa} \end{aligned}$$

则平衡时 NOCl 的分压增加了 $(853 - 697) \text{ kPa} = 156 \text{ kPa}$ 。



起始时/kPa	418	279	697
变化量/kPa	-156	$-\frac{1}{2} \times 156$	156
平衡时/kPa	262	201	853

$$n(\text{NO}) = \frac{p(\text{NO})V}{RT} = \frac{262 \text{ kPa} \times 15.0 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 503 \text{ K}} = 0.94 \text{ mol}$$

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{NOCl})/p^\ominus]^2}{[p(\text{NO})/p^\ominus]^2 [p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]} = \frac{(853/100)^2}{(262/100)^2 (201/100)} = 5.27$$

● 习题选解 ●

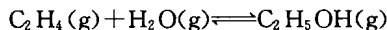
2-1 反应



在 773 K 时 $K^\ominus = 0.015$, 试分别计算该温度和 1 000 kPa 时, 下面两种情况下 C_2H_4 的平衡转化率:

- (1) C_2H_4 与 H_2O 的物质的量之比为 1 : 1;
- (2) C_2H_4 与 H_2O 的物质的量之比为 1 : 10;
- (3) 从上述计算结果可以得到什么结论?

解 (1) 设平衡时有 $x \text{ mol}$ C_2H_4 转化。



起始时/mol	1	1	0
变化量/mol	$-x$	$-x$	x
平衡时/mol	$1-x$	$1-x$	x

$$\text{总的物质的量 } n_{\text{总}} = 1-x+1-x+x = 2-x$$

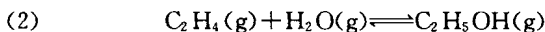
根据分压定律:

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1-x}{2-x} p_{\text{总}}, \quad p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{x}{2-x} p_{\text{总}}$$

$$\text{所以 } K^\ominus = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/p^\ominus}{[p(\text{C}_2\text{H}_4)/p^\ominus][p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus]} = 0.015$$

$$x = 0.067$$

$$\alpha = 6.7\%$$



起始时/mol 1 10 0

变化量/mol $-x$ $-x$ x

平衡时/mol $1-x$ $10-x$ x

总的物质的量 $n_{\text{总}} = 1-x+10-x+x = 11-x$

根据分压定律:

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{1-x}{11-x} p_{\text{总}}, \quad p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{10-x}{11-x} p_{\text{总}}, \quad p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{x}{11-x} p_{\text{总}}$$

$$\text{所以} \quad K^{\ominus} = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/p^{\ominus}}{[p(\text{C}_2\text{H}_4)/p^{\ominus}][p(\text{H}_2\text{O})/p^{\ominus}]} = 0.015$$

$$x = 0.12$$

$$\alpha = 12\%$$

(3) 以上计算表明, C_2H_4 与 H_2O 的物质的量的比例从 1:1 变到 1:10 时的转化率从 6.7% 提高到 12%。即增加反应物 H_2O 的浓度, 使 C_2H_4 的转化率增大。

2-2 在一密闭容器中放入 $\text{NH}_4\text{CONH}_2(\text{s})$, 反应 $\text{NH}_4\text{CONH}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 在 298 K、11.75 kPa 下建立平衡。

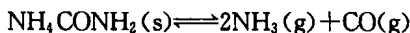
(1) 计算该反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$;

(2) 向上述平衡系统中再加入 10.0 kPa CO, 重新建立平衡时, $p(\text{CO})$ 比 10.0 kPa 大还是小? $p(\text{NH}_3)$ 比第一次平衡时是升高还是降低?

$$\text{解} \quad (1) \text{平衡时: } p(\text{CO}) = \frac{1}{3} p_{\text{总}}, \quad p(\text{NH}_3) = 2p(\text{CO}) = \frac{2}{3} p_{\text{总}}$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad K^{\ominus} &= [p(\text{NH}_3)/p^{\ominus}]^2 [p(\text{CO})/p^{\ominus}] = \left(\frac{2}{3} p_{\text{总}}/p^{\ominus}\right)^2 \left(\frac{1}{3} p_{\text{总}}/p^{\ominus}\right) \\ &= \left(\frac{2}{3} \times 11.75/100\right)^2 \left(\frac{1}{3} \times 11.75/100\right) = 2.40 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

(2) 设开始放入容器 NH_4CONH_2 固体的量为 a mol, 平衡时 NH_4CONH_2 固体转化的量为 x mol。加入 b mol CO 后, 第二次平衡时 CO 转化的量为 c mol。



第一次平衡时/mol	$a-x$	$2x$	x
加入 CO 后起始时/mol	$a-x$	$2x$	$x+b$
变化量/mol	y	$-2y$	$-y$
第二次平衡时/mol	$a-x+y$	$2x-2y$	$x+b-y$
因为	$2x-2y>0, \quad x>y, \quad x+b-y>b$		

即

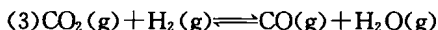
$$p(\text{CO}) > 10.0 \text{ kPa}$$

加入 CO 后, 平衡向左移动, 所以 $p(\text{NH}_3)$ 比第一次平衡时降低。

2-3 已知在 823 K 和标准态时,



计算在该条件下, 反应(3)的 $K_3^\ominus$:

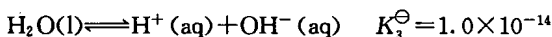
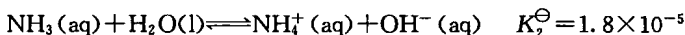


解 因为 反应(3) = 反应(1) - 反应(2)

所以

$$K_3^\ominus = \frac{K_1^\ominus}{K_2^\ominus} = 0.137$$

2-4 温度为 25 °C 时反应:



则反应 $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCN}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$ 的 $K^\ominus$ 为多少?

解 因为 反应(4) = 反应(1) + 反应(2) - 反应(3)

所以

$$K_4^\ominus = \frac{K_1^\ominus \times K_2^\ominus}{K_3^\ominus} = 1.1$$

2-5 已知反应 $\text{AB}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{A}(\text{s}) + 2\text{B}(\text{g})$, 在某温度下, $K^\ominus = 1.0 \times 10^{-2}$ 。当总压为 100.0 kPa 时, 若反应从下述情况开始, 预计反应向正方向进行的是()。

A. $n_{\text{AB}_2} = n_{\text{B}} = 1.0 \text{ mol}$

B. $n_{\text{AB}_2} = 2.0 \text{ mol}, n_{\text{B}} = 1.0 \text{ mol}$