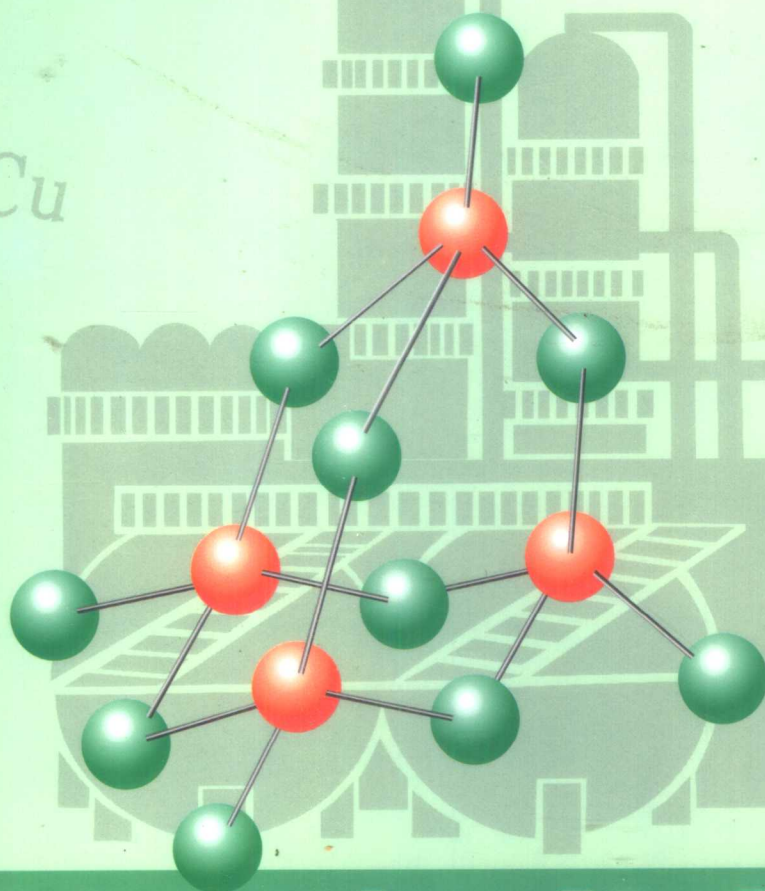


/普通/高等/学校/教学/参考/用书



工科无机化学 学习指导

臧祥生 苏小云 / 编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

工科无机化学学习指导/臧祥生,苏小云编. —上海:
华东理工大学出版社,2005. 11
ISBN 7-5628-1799-5

I. 工... II. ①臧... ②苏... III. 无机化学—高等
学校—教学参考资料 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 109244 号

普通高等学校教学参考用书

工科无机化学学习指导

臧祥生 苏小云 编

责任编辑/徐惠娟

责任校对/徐 群

出版发行/华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷/江苏南通市印刷总厂有限公司

开 本/787×1092 1/16

印 张/16.75

字 数/403 千字

版 次/2005 年 11 月第 1 版

印 次/2005 年 11 月第 1 次

印 数/1-4050 册

书 号/ISBN 7-5628-1799-5/O·154

定 价/25.00 元

前 言

我国大学理工科专业,大多在一年级开设“无机化学”、“普通化学”或“化学原理”等基础课。对于刚进大学的新生,面对各门基础课,存在着一个从中学到大学在学习环境和学习方法上的跨越过程。在中学阶段,学生较多依赖教师的细致讲解和反复训练,来达到对课程内容的认识和理解。跨入大学后,学生则更多地需要靠课后复习、查阅参考书籍来充实课堂上较精炼的讲授内容,从而也要求逐步提高自己获取知识的能力。

《工科无机化学》是一本面向工科一年级大学生的基础课教材。自1988年问世以来,颇受同行好评、师生欢迎,被许多院校选作教材或教学参考书,至今已二度修订再版,发行累计已达3.5万册。不少读者希望我们能结合大学一年级化学课程的要求和特点,编写一本学习指导性参考书,这便促成了本书的编写。我们本着结合本课程教学要求和自己多年来教学实践的体会,有针对性地帮助学生释疑解惑,加深对所学知识的理解和掌握,从而逐步提高学生自己获取知识能力的宗旨来编写本书,以满足广大读者的要求。

本书共15章(编排顺序同《工科无机化学》第三版,一般院校教学中很少涉及的f区元素从略),每章均由内容提要和学习要求、例题解析、自测题及参考答案三部分组成。内容提要和学习要求提纲挈领地指明本章的中心内容及所涉知识点。例题解析占据本书的主要篇幅,目的是通过解题过程的阐述(有的题还给出了从不同角度出发的解)和简单分析来启发思维、拓宽思路,使读者触类旁通,从而进一步探索而真正有所收获。自测题及参考答案则供学生测试自己对所学基本内容的理解和掌握的情况。书中的例题及自测题主要由结合教学实践的自编题、参阅国内外有关书籍的摘选题以及《工科无机化学》(第三版)相应各章中的部分习题组成。涉及的单位、符号和数据,除指明外也都采用《工科无机化学》(第三版)附录中所列的数据,请读者在演算时注意。

本书虽以《工科无机化学》(第三版)的知识框架而编写,但基本内容与理工科大学一年级开设的“无机化学”、“普通化学”或“化学原理”等课程较为接近,因而对于学习这些课程的学生而言同样具有参考意义。

本书全部书稿及图表均由赵长宏副教授打印和绘制,在此表示衷心感谢。

限于编者水平,书中难免存在疏漏、不妥以至谬误之处,恳请读者和同行不吝批评指正。

编 者

2005年6月

目 录

1 物质的状态

1.1 内容提要和学习要求	(1)
1.1.1 内容提要	(1)
1.1.2 学习要求	(3)
1.2 例题解析	(4)
1.3 自测题及参考答案	(11)
1.3.1 自测题	(11)
1.3.2 自测题参考答案	(15)

2 化学反应中的能量关系

2.1 内容提要和学习要求	(16)
2.1.1 内容提要	(16)
2.1.2 学习要求	(18)
2.2 例题解析	(18)
2.3 自测题及参考答案	(29)
2.3.1 自测题	(29)
2.3.2 自测题参考答案	(34)

3 化学反应速率和化学平衡

3.1 内容提要和学习要求	(35)
3.1.1 内容提要	(35)
3.1.2 学习要求	(37)
3.2 例题解析	(37)
3.3 自测题及参考答案	(52)
3.3.1 自测题	(52)
3.3.2 自测题参考答案	(59)

4 电解质溶液和离子平衡

4.1 内容提要和学习要求	(61)
4.1.1 内容提要	(61)
4.1.2 学习要求	(64)
4.2 例题解析	(64)

4.3 自测题及参考答案	(77)
4.3.1 自测题	(77)
4.3.2 自测题参考答案	(82)

5 原子结构和元素周期系

5.1 内容提要和学习要求	(83)
5.1.1 内容提要	(83)
5.1.2 学习要求	(84)
5.2 例题解析	(85)
5.3 自测题及参考答案	(94)
5.3.1 自测题	(94)
5.3.2 自测题参考答案	(98)

6 分子结构

6.1 内容提要和学习要求	(99)
6.1.1 内容提要	(99)
6.1.2 学习要求	(100)
6.2 例题解析	(100)
6.3 自测题及参考答案	(107)
6.3.1 自测题	(107)
6.3.2 自测题参考答案	(112)

7 晶体结构

7.1 内容提要和学习要求	(114)
7.1.1 内容提要	(114)
7.1.2 学习要求	(116)
7.2 例题解析	(116)
7.3 自测题及参考答案	(123)
7.3.1 自测题	(123)
7.3.2 自测题参考答案	(126)

8 氧化还原反应和电化学基础

8.1 内容提要和学习要求	(127)
8.1.1 内容提要	(127)
8.1.2 学习要求	(128)
8.2 例题解析	(128)
8.3 自测题及参考答案	(140)
8.3.1 自测题	(140)

8.3.2 自测题参考答案	(146)
9 配位化合物	
9.1 内容提要和学习要求	(147)
9.1.1 内容提要	(147)
9.1.2 学习要求	(148)
9.2 例题解析	(148)
9.3 自测题及参考答案	(165)
9.3.1 自测题	(165)
9.3.2 自测题参考答案	(169)
10 s 区元素——氢、碱金属和碱土金属	
10.1 内容提要和学习要求	(170)
10.1.1 内容提要	(170)
10.1.2 学习要求	(172)
10.2 例题解析	(172)
10.3 自测题及参考答案	(180)
10.3.1 自测题	(180)
10.3.2 自测题参考答案	(183)
11 d 区元素——过渡元素(一)	
11.1 内容提要和学习要求	(184)
11.1.1 内容提要	(184)
11.1.2 学习要求	(184)
11.2 例题解析	(185)
11.3 自测题及参考答案	(192)
11.3.1 自测题	(192)
11.3.2 自测题参考答案	(196)
12 ds 区元素——过渡元素(二)	
12.1 内容提要和学习要求	(198)
12.1.1 内容提要	(198)
12.1.2 学习要求	(198)
12.2 例题解析	(198)
12.3 自测题及参考答案	(206)
12.3.1 自测题	(206)
12.3.2 自测题参考答案	(210)

13 p 区元素(一)——硼族和碳族

13.1 内容提要和学习要求	(211)
13.1.1 内容提要	(211)
13.1.2 学习要求	(213)
13.2 例题解析	(214)
13.3 自测题及参考答案	(221)
13.3.1 自测题	(221)
13.3.2 自测题参考答案	(224)

第 14 章 p 区元素(二)——氮族和氧族

14.1 内容提要和学习要求	(225)
14.1.1 内容提要	(225)
14.1.2 学习要求	(230)
14.2 例题解析	(230)
14.3 自测题及参考答案	(238)
14.3.1 自测题	(238)
14.3.2 自测题参考答案	(242)

第 15 章 p 区元素(三)——卤素和稀有气体

15.1 内容提要和学习要求	(243)
15.1.1 内容提要	(243)
15.1.2 学习要求	(245)
15.2 例题解析	(245)
15.3 自测题及参考答案	(254)
15.3.1 自测题	(254)
15.3.2 自测题参考答案	(257)

1

物质的状态

1.1 内容提要和学习要求

1.1.1 内容提要

在一定的温度和压力条件下,物质的主要聚集状态有气态、液态和固态,表现为人们所观察到的气体、液体和固体。在一定的条件下,物质总是以一定的聚集状态参加化学反应,并且对化学反应速率、反应的能量关系以及反应条件的选择产生不同的影响。本章着重介绍气体和液体(包括溶液)的有关性质。

1. 气体

(1) 理想气体状态方程式 气体的特征是具有扩散性和(可)压缩性,描述气体状态的物理量为压力 p 、体积 V 、温度 T 和气体的物质的量 n 。在压力较低、温度较高时,它们之间存在的关系称为理想气体状态方程式:

$$pV=nRT$$

式中 R 称为摩尔气体常数,其数值和单位与 p 、 V 的单位有关。 n 的单位为摩尔, T 取热力学温度(或绝对温度),单位为开(尔文),用符号 K 表示。当压力单位取帕(Pa)、体积单位取立方米(m^3)时, R 为:

$$\begin{aligned} &8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &=8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

理想气体状态方程也可表示为:

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

式中 m 为气体质量, M 为气体的摩尔质量, ρ 为气体的密度。

(2) 气体分压定律 在气体混合物中,某一组分气体所产生的分压等于(同温同压下)它单独占有整个容器时所产生的压力,而气体混合物的总压等于各组分气体分压之和。分压定律的有关数学表示式为:

$$p_A=\frac{n_A}{V}RT$$

$$p_B=\frac{n_B}{V}RT$$

$$p_C=\frac{n_C}{V}RT$$

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B + p_C$$

$$n_{\text{总}} = n_A + n_B + n_C$$

$$\frac{p_A}{p_{\text{总}}} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}}$$

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

式中 x_i 为组分 i 在气体混合物中所占的摩尔分数, 即分压定律也可表述为: 在气体混合物中, 某一组分气体的分压等于该组分气体的摩尔分数 x_i 与总压 $p_{\text{总}}$ 的乘积。

与分压定律相应的分体积定律, 只要认清分体积的概念是指混合气体中某一组分的分体积 V_i 等于同温同(总)压下单独存在时所占有的体积便可理解。同样也可有相应的数学表达式

$$pV_{\text{总}} = n_{\text{总}}RT$$

$$V_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}}}{p}RT$$

$$pV_i = n_iRT$$

$$V_i = \frac{n_i}{p}RT$$

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}}$$

$$V_i = V_{\text{总}} \cdot x_i$$

即分体积等于组分气体的摩尔分数与总体积的乘积。

气体的分压定律(分体积定律)和理想气体状态方程式一样适用于理想气体, 但在压力不太大、温度不太低时也适用于实际气体, 并可应用于有关的近似计算。

(3) 气体分子运动论 理想气体是对大量实际气体进行总结、概括和科学抽象而产生的模型。理想气体不具有分子本身的体积和相互的作用力。气体分子运动论正是这种科学抽象的体现。

(4) 实际气体 实际气体与理想气体的根本差异就在于实际气体分子本身大小和相互作用力不可忽略。范德华方程就是对理想气体状态方程进行相应修正所得到的适用于实际气体的状态方程式:

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

或

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

式中 p 、 V 为实际气体的压力和体积, V_m 为实际气体的摩尔体积; a 和 b 称为范德华常数, 分别体现实际气体分子的相互作用力和本身大小的影响。不同的实际气体有不同的 a 和 b , 体现不同气体分子的相互作用力和本身大小的不同。

通常, 沸点较低的气体如 H_2 、 He 、 N_2 、 O_2 等在常温常压下与理想气体差别不大, 可以用 $pV = nRT$ 处理; 对于沸点较高的气体如 CO_2 、 SO_2 、 Cl_2 等与理想气体差异较大, 用 $pV = nRT$ 来处理会导致较大的偏差。压力增大, 温度降低, 产生的偏差也会增大。

2. 液体和溶液

液体的特征是无一定形状而具有流动性,(可)压缩性很小。液体的分子间作用力比气体分子之间强很多,而液体分子间距离要比气体分子间小得多,造成液体分子短程有序、长程无序。

(1) 液体的蒸气压 液体的蒸发与其蒸气的凝聚建立平衡时,其蒸气称为饱和蒸气,饱和蒸气所产生的压力称为饱和蒸气压,简称蒸气压。

蒸气压是液体的特征之一。相同温度时,不同液体具有不同的蒸气压;同种液体蒸气压在不同温度下也不同。温度升高蒸气压增大,温度降低蒸气压减小,且都与共存的液体的量无关。

当液体的蒸气压等于外界压力时,液体发生沸腾,此时的温度称为该液体的沸点。不同液体具有不同沸点,同一液体在不同外压下沸点也不同。

降低温度可使液体凝固,升高温度又可使固体熔化。当这两个过程建立平衡时的温度称为液体的凝固点或固体的熔点,此时液体的蒸气压与固体的蒸气压相等。

(2) 溶液浓度和稀溶液的依数性 溶液的含义是广泛的,它是指一种物质以分子或离子状态均匀地分布在另一种物质中所得到的分散体系的统称。以水为溶剂的溶液称为水溶液,是最常见的溶液,通常讲的溶液一般即指水溶液。

在一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量称为溶液的浓度。常用的浓度的表示方法有质量百分浓度、物质的量浓度、物质的量分数(摩尔分数)和质量摩尔浓度,学习中应根据不同需要,采用不同的浓度表示方法。各种浓度也可以通过一定途径进行相互换算。

溶液的蒸气压比起相同温度时的纯溶剂会有所下降,这是造成稀溶液的依数性(蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低以及渗透压改变)的根本原因。对于难挥发非电解质的稀溶液存在一些定量关系式:

$$\Delta p = p \frac{n}{N+n} \approx p \frac{n}{N}$$

$$\Delta t_b = K_b m$$

$$\Delta t_f = K_f m$$

$$\pi = \frac{n}{V} R = c R T$$

对式中有关各参数的含义应有清楚的理解。

3. 固体

物质气、液、固三种状态中,只有固态物质(固体,严格地讲应是晶体)具有一定的形状,反映其组成粒子具有有规则的排列,造成固(晶)体具有规则的外形、一定的熔点和各向异性。常见固态物质中的无定形物质则不具有上述晶体的共同性质。

1.1.2 学习要求

理解理想气体模型的意义、理想气体状态方程式的适用范围,学会应用理想气体状态方程式进行有关计算。掌握分压定律(分体积定律)的应用及有关计算。理解实际气体与理想气体差异的本质,能用范德华方程式对实际气体进行压力和体积的一些计算。

熟练掌握液体浓度的各种表示方法及相互之间的换算。理解液体的蒸气、蒸气压以及

沸点的基本概念,认识溶液蒸气压下降的内在原因。了解稀溶液依数性的含义及其产生原理,并能进行有关计算。认识固体(晶体)和无定形物质(非晶体)某些性质的差异。

1.2 例题解析

【例 1】怎样理解理想气体状态方程式?它有哪些应用并应注意什么?

解 (1) 理想气体状态方程式是经过科学工作者长期探索、归纳,在总结大量实验事实的基础上提出的。它描述了一定量的气体所处的温度、占有的体积和具有的压力之间的关系。经过科学抽象,提出了气体分子之间作用力和分子本身大小都可忽略,分子之间的相互碰撞或对器壁的碰撞都是弹性碰撞,碰撞时没有能量损失的理想气体的模型。描述气体状态的主要物理量是压力 p 、体积 V 、温度 T 和气体物质的量 n ,这四个物理量间的关系为:

$$pV=nRT$$

这就是理想气体状态方程式。

(2) 理想气体状态方程式的应用主要在于在 p 、 V 、 n 、 T 四个物理量中,只要已知其中任意三个,就可计算另外一个。如通过关系式

$$M=\frac{mRT}{pV}, n=\frac{m}{M} \text{ 及 } pV=nRT=\frac{m}{M}RT$$

可求算气体(或易挥发液体蒸气)的摩尔质量 M 。

$$\text{通过关系式 } \rho=\frac{m}{V}=\frac{pM}{RT}$$

可计算气体(或易挥发液体蒸气)的密度 ρ 。

(3) 应用理想气体状态方程式时,应注意理想气体实质上是经过科学抽象而得到的一种模型或概念,实际上并不存在。对于实际气体,在压力不太高(常压或低于常压)、温度不太低时,其状态较接近于理想气体,用理想气体状态方程式来进行计算不会产生太大偏差。反之,如果在高压和低温下,实际气体与理想气体的差异较大,需要对理想气体状态方程式进行修正。另外,必须注意方程式中 T 为热力学温度(绝对温度), n 为气体的物质的量(单位摩尔)。摩尔气体常数 R 数值和单位与 p 、 V 的单位有关,使用中应注意匹配。

【例 2】一汽车轮胎在 22°C 时测得表压为 160 kPa 。表压为轮胎内气体总压与大气压之差,大气压约为 101 kPa 。若汽车在高速公路上行驶 2 小时后,轮胎容积不变,表压升至 205 kPa 。问轮胎内空气的温度约为多少?

解 轮胎内气体的量不变,设为 $n\text{ mol}$,轮胎容积设为 $V\text{ L}$ 。

按 $p_1V=nRT_1$ 和 $p_2V=nRT_2$,两式相除得

$$\frac{p_1V}{p_2V}=\frac{nRT_1}{nRT_2}$$

则

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

即

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

$$T_1=273+22=293\text{ K}$$

所以

$$T_2=293\text{ K} \frac{(205+101)\text{ kPa}}{(160+101)\text{ kPa}}=344\text{ K}$$

即轮胎内空气温度约为 $344 - 273 = 71\text{ }^{\circ}\text{C}$

[例3] 容器内装有温度为 37°C 、压力为 $1.00 \times 10^6\text{ Pa}$ 的氧气 100 g 。由于容器漏气, 经过若干时间后压力降到原来的一半, 温度降到 27°C 。

计算: (1) 容器的体积为多少? (2) 漏出氧气多少克?

解 (1) 设容器体积为 $V\text{ m}^3$, 按理想气体状态方程式

$$pV = nRT, n = \frac{m}{M} \text{ 及 } V = \frac{nRT}{p} = \frac{mRT}{Mp}$$

$$\text{所以 } V = \frac{100\text{ g} \times 8.314\text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 37)\text{ K}}{32.0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.00 \times 10^6\text{ Pa}} \\ = 8.05 \times 10^{-3}\text{ m}^3 = 8.05\text{ L}$$

(2) 设因漏气而留在容器中的 O_2 为 $m\text{ g}$ 。按 $pV = nRT = \frac{m}{M}RT$

$$\text{则 } m = \frac{pVM}{RT} = \frac{\frac{1}{2} \times 1.00 \times 10^6\text{ Pa} \times 8.05 \times 10^{-3}\text{ m}^3 \times 32.0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 27)\text{ K}} \\ = 51.6\text{ g}$$

即漏出的 O_2 为 $100\text{ g} - 51.6\text{ g} = 48.4\text{ g}$

[例4] 为了使气球上升, 气球所排除的空气质量必须超过气球自身、球内气体、气球装备和乘客质量的总和, 若此项总和为 160 kg 。在 23.0°C 、大气压为 101 kPa 时, 为使气球上升, 求:

(1) 若气球充氦气, 气球至少应有多大容积?

(2) 若气球充以 250°C 的热空气, 则气球至少应有多大容积? (假定空气的平均相对分子质量为 28.8)

解 (1) 充 He 时, 设气球容积为 $V\text{ L}$, 此时排除的空气质量 $m_{\text{air}}\text{ g}$ 可由下式求得:

$$pV = nRT, n = \frac{pV}{RT} \text{ 及 } \frac{m_{\text{air}}}{M_{\text{air}}} = \frac{pV}{RT}$$

$$\text{所以 } m_{\text{air}} = \frac{pVM_{\text{air}}}{RT} = \frac{101\text{ kPa} \times V \times 28.8\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 23)\text{ K}} \\ = 1.17V\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

气球内所装氦气的质量为 $m_{\text{He}}\text{ g}$:

$$m_{\text{He}} = \frac{pVM_{\text{He}}}{RT} = \frac{101\text{ kPa} \times V \times 4.00\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 23)\text{ K}} \\ = 0.162V\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

欲使气球上升, 必须排出的空气质量大于(等于)氦气的质量 + 160 kg

$$m_{\text{air}} \geq m_{\text{He}} + 160\text{ kg}$$

$$\text{即 } 1.17V\text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \geq 0.162V\text{ g} \cdot \text{L}^{-1} + 160 \times 10^3\text{ g}$$

$$\text{解得 } V \geq \frac{160 \times 10^3\text{ g}}{(1.17 - 0.162)\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.58 \times 10^5\text{ L}$$

即充 He 的气球容积至少应大于 $1.58 \times 10^5\text{ L}$ (158 m^3)。

(2) 同理可计算充热空气的气球容积为

$$m_{\text{热空气}} = \frac{pVM_{\text{air}}}{RT} = \frac{101\text{ kPa} \times V \times 28.8\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 250)\text{ K}}$$

$$=0.669V \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

欲使气球上升同样必须使排出的空气质量大于(等于)热空气质量+160 kg。即

$$m_{\text{air}} \geq m_{\text{热空气}} + 160 \text{ kg}$$

$$1.17V \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \geq 0.669V \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} + 160 \times 10^3 \text{ g}$$

解得：

$$V \geq \frac{160 \times 10^3 \text{ g}}{(1.17 - 0.669) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} = 3.19 \times 10^5 \text{ L}$$

所以充热空气的气球容积至少应大于 $3.19 \times 10^5 \text{ L}$ (319 m^3)。即约为充氦气球容积的两倍。

【例 5】相对湿度是指空气中水蒸气的分压与同温度时水的饱和蒸气压之比(用百分率表示)。试求算下列情况下每升空气中水蒸气的质量：

(1) 20°C , 空气相对湿度为 45%；

(2) 0°C , 空气相对湿度为 95%；

(3) 试讨论温度和相对湿度何者对空气中水蒸气质量的影响更大。

解 (1) 20°C 时可查得水的饱和蒸气压为 2.33 kPa。按相对湿度 45%，实际空气中水蒸气的分压为

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.33 \text{ kPa} \times 45\% = 1.05 \text{ kPa}$$

每升空气中水蒸气的质量为：

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{pVM_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} = \frac{1.05 \text{ kPa} \times 1.00 \text{ L} \times 18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 20) \text{ K}} \\ &= 7.8 \times 10^{-3} \text{ g} = 7.8 \text{ mg} \end{aligned}$$

(2) 0°C 时查得水的饱和蒸气压为 0.610 kPa。按相对湿度 45%，实际空气中水蒸气的分压为

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.610 \text{ kPa} \times 95\% = 0.58 \text{ kPa}$$

同理可求得每升空气中水蒸气的质量为

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{pVM_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} = \frac{0.58 \text{ kPa} \times 1.00 \text{ L} \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}} \\ &= 4.6 \times 10^{-3} \text{ g} = 4.6 \text{ mg} \end{aligned}$$

(3) 尽管 0°C 时相对湿度高达 95%，但每升空气中所含水蒸气质量(4.6 mg)却少于 20°C 、相对湿度为 45% 时每升空气中所含的水蒸气质量(7.8 mg)。这是由于 0°C 时水的饱和蒸气压(0.58 kPa)比 20°C 时(1.05 kPa)要小的缘故。但应看到，温度和相对湿度两者都对单位体积空气中水蒸气的质量起着重要的作用。

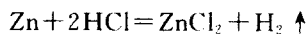
顺便提一下，空气相对湿度在 40% ~ 70% 时，人们感觉比较舒适，高于 70% 感到潮湿，低于 40% 感到干燥。本题中 0°C 、相对湿度 95% 时每升空气中水蒸气的质量虽然只有 4.6 mg，但会感到潮湿；而 20°C 、相对湿度为 45% 时每升空气中水蒸气含量尽管较多(7.8 mg)，但感觉上却会比较舒适。感觉上的潮湿、舒适、干燥，取决于相对湿度的大小。

【简析】 上列各题都是理想气体状态方程式及其应用，基本上都符合温度不太低、压力不太高的条件，应用理想气体状态方程式不会与实际情况产生较大差异。应注意的是对于 p 、 V 、 n (包括 m 、 M) 及 T 等各物理量，应按题意确定所求的是哪一个，代入理想气体状态方程式时应选好摩尔气体常数 R 的数值和单位，与 p 、 V 的单位要匹配，才能求得正确的结果。

【例 6】 在 27°C 和 103.9 kPa 下，用 1.301g 锌和过量稀盐酸反应，可以制得干燥的氢

气多少毫升? 如果上述氢气在相同条件下在水面上收集, 它的体积应为多少?

解



反应掉的锌物质的量为 $\frac{1.301\text{g}}{65.39\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$, 可产生相同物质的量氢气。

$$\begin{aligned} \text{按 } pV = nRT, V &= \frac{nRT}{p} = \frac{1.301\text{g} \times 8.314\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 27.0)\text{K}}{65.39\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 103.9\text{kPa}} \\ &= 0.478\text{ L} = 478\text{ mL} \end{aligned}$$

即可制得干燥氢气 478 mL。

若在水面上收集氢气, 则收集到的氢气中, 含有同温下的饱和水蒸气。

即

$$p = p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$$

查得 27.0°C 时

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.55\text{ kPa}$$

$$p_{\text{H}_2} = p - p_{\text{H}_2\text{O}} = 103.9 - 3.55 = 100.35\text{ kPa}$$

所以按 $pV = nRT$

$$\begin{aligned} V &= \frac{1.301\text{g} \times 8.314\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 27.0)\text{K}}{65.39\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 100.35\text{kPa}} \\ &= 0.495\text{ L} = 495\text{ mL} \end{aligned}$$

实为氢气和水蒸气的体积之和。

[例 7] 在 20°C 时将 20.0 L、压力为 101.3 kPa 的空气缓缓通过盛有 30°C 溴苯液体的饱和器, 经测定空气通过时从饱和器中带走 0.950 克溴苯。试计算 30°C 时溴苯的饱和蒸气压。假设空气通过溴苯之后即被溴苯蒸气饱和, 并且饱和器前后的压力差可以略去不计。

解 通过溴苯的空气物质的量可按理想气体状态方程式求得为

$$\begin{aligned} n_{\text{空气}} &= \frac{pV}{RT} = \frac{101.3\text{kPa} \times 20.0\text{L}}{8.314\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (20 + 273)\text{K}} \\ &= 0.832\text{ mol} \end{aligned}$$

空气通过饱和器后带出的溴苯蒸气物质的量为

$$n_{\text{溴苯}} = \frac{0.950\text{g}}{157.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.00605\text{ mol}$$

空气通过饱和器后由于被溴苯蒸气所饱和, 忽略饱和器前后的压力差, 即空气与溴苯饱和蒸气的分压之和应等于总压。即

$$p_{\text{总}} = p_{\text{空气}} + p_{\text{溴苯}} = 101.3\text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} \text{按分压定律 } p_{\text{溴苯}} &= p_{\text{总}} \cdot x_{\text{溴苯}} = \frac{n_{\text{溴苯}}}{n_{\text{空气}} + n_{\text{溴苯}}} \cdot 101.3 \times \frac{0.00605}{0.832 + 0.00605} \\ &= 0.731\text{ kPa} = 731\text{ Pa} \end{aligned}$$

即 30°C 时溴苯液体的饱和蒸气压为 731 Pa。

[例 8] 在 27°C、101.3 kPa 下, 取 100 mL 煤气经分析知其组成: CO 为 60.0%, H₂ 为 10.0%, 其他气体为 30.0% (体积百分数)。求煤气中 CO 及 H₂ 的分压和 CO 及 H₂ 的物质的量。

解 (1) 同温同压下, 混合气体中各组分的体积分数等于其摩尔分数, 又按组分气体的分压等于总压与该组分气体摩尔分数的乘积。体积百分数用小数表示即为体积分数。

所以

$$p_i = p_{\text{总}} \cdot x_i = p_{\text{总}} \times \frac{V_i}{V_{\text{总}}}$$

$$p_{\text{CO}} = 101.3 \text{ kPa} \times 0.600 = 60.8 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{H}_2} = 101.3 \text{ kPa} \times 0.100 = 10.1 \text{ kPa}$$

(2) 按 $n_i = \frac{p_i V}{RT}$ 可得

$$n_{\text{CO}} = \frac{60.8 \text{ kPa} \times 0.1 \text{ L}}{8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 27) \text{ K}} \\ = 2.44 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{10.1 \text{ kPa} \times 0.1 \text{ L}}{8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 27) \text{ K}} \\ = 4.05 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

〔简析〕 例6至例8三题都要运用理想气体状态方程和分压定律来求解,求解过程中还要运用摩尔分数、体积分数等有关概念,既要注意理想气体状态方程式的应用条件,又要注意分压定律的应用条件。在相应的条件下,把混合气体作为理想气体来处理,正确列式,细心计算,便可求得合理结果。

〔例9〕 二硫化碳 CS_2 , 在 20°C 时蒸气压为 39.7 kPa 。在此温度下将 6.00 g CS_2 注入一只塞紧的烧瓶。试计算:

(1) 为使液体和蒸气建立平衡,烧瓶可以具有的最大容积为多少?

(2) 若烧瓶的容积为 3.0 L , $\text{CS}_2(\text{g})$ 的压力为多少?

(3) 若烧瓶的容积为 6.0 L , $\text{CS}_2(\text{g})$ 的压力为多少?

解 (1) 液体和它的蒸气建立平衡时,蒸气的压力即为饱和蒸气压。在 20°C 时 CS_2 的蒸气压为 39.7 kPa 时达到饱和,即可建立气液平衡。 $6.00 \text{ g CS}_2(\text{g})$ 在 20°C 、压力为 39.7 kPa 时应占有的容积即为烧瓶可以具有的最大容积。

$$\text{按 } pV = nRT, V = \frac{n_{\text{CS}_2} RT}{p} = \frac{m_{\text{CS}_2} RT}{M_{\text{CS}_2} p}$$

$$\text{则 } V = \frac{6.00 \text{ g} \times 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 20) \text{ K}}{(12.01 + 32.07 \times 2) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 39.7 \text{ kPa}} \\ = 4.83 \text{ L}$$

(2) 当烧瓶的容积为 3.0 L 时,因小于 4.83 L ,则必然有部分 $\text{CS}_2(\text{g})$ 凝聚为液体。但由于温度不变,蒸气压也不变,所以仍保持 39.7 kPa 。

(3) 当烧瓶容积为 6.0 L 时,因大于 4.83 L ,不会有 CS_2 蒸气凝聚为液体,只会有 CS_2 液体蒸发,直至压力达到 39.7 kPa 或 CS_2 液体全部转变为蒸气。此时 CS_2 蒸气的压力为

$$\text{按 } pV = nRT, p_{\text{CS}_2} = \frac{n_{\text{CS}_2} RT}{V} = \frac{m_{\text{CS}_2} RT}{M_{\text{CS}_2} V}$$

$$\text{即 } p = \frac{6.00 \text{ g} \times 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{76.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 6.0 \text{ L}} \\ = 32 \text{ kPa}$$

CS_2 液体全部转变为蒸气,尚未达 20°C 时 CS_2 的饱和蒸气压 39.7 kPa 。

〔例10〕 一种提高室内温度的方法是使用一水蒸气发生器。在 20°C 时,将一空间为 $2.70 \times 10^4 \text{ L}$ 的房间,假定室内原来的空气是完全干燥,并且水蒸气发生器运转时没有潮气从室内逸出。试计算:

- (1) 水蒸气发生器中至少放入多少克水,才能确保房间内为水蒸气所饱和?
 (2) 如果开始水蒸气饱和器中放入 800 克水,则室内最后的水蒸气压力为多少?
 (3) 如果水蒸气发生器中放入 400 克水,则室内最后水蒸气压力为多少?

解 (1) 查得 20℃ 水的饱和蒸气压为 2.33 kPa,

$$\text{按 } pV = n_{\text{H}_2\text{O}}RT = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}RT$$

$$\text{所以 } m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{pVM_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2.33\text{kPa} \times 2.70 \times 10^4 \text{L} \times 18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 20)\text{K}} = 457 \text{ g}$$

即至少应放入 457 克水于水蒸气发生器中。

(2) 在一定温度下,水的饱和蒸气压也一定。当房间的空间体积已定,水蒸气的量也维持不变。水蒸气发生器中放 800 克水,已超过 457 克,在潮气不逸出室外时足够使房间内水蒸气维持饱和,即室内水蒸气压力仍为 2.33 kPa。

(3) 水蒸气内放入 400 克水,当水全部气化,其压力为

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}RT}{V} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}RT}{M_{\text{H}_2\text{O}}V}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } p_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{400\text{g} \times 8.314\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\text{K}}{18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.70 \times 10^4 \text{L}} \\ &= 2.00 \text{ kPa} \end{aligned}$$

〔简析〕 例 9、例 10 两题(包括第 5 题)都是关于液体蒸气压的有关计算。这类题运用液体饱和蒸气压是指定温度下液体与其蒸气建立平衡时的蒸气压力。明确这一概念,同时在符合条件时运用理想气体状态方程式,便可正确求解。

〔例 11〕 在 500 mL 水中加入 100 mL 32.0% 的硝酸(密度为 1.20 g · cm⁻³),所得溶液密度为 1.03 g · cm⁻³,体积为混合前水和硝酸的体积之和。试将该溶液表示为:

- (1) 质量百分浓度(质量分数) (2) 物质的量分数(摩尔分数)
 (3) 物质的量浓度 (4) 质量摩尔浓度

$$\begin{aligned} \text{解 (1) 质量百分浓度(质量分数)} &= \frac{\text{溶质质量}}{\text{溶液质量}} \times 100\% = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HNO}_3}} \times 100\% \\ &= \frac{100 \text{ mL} \times 1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 32.0\%}{(100 \text{ mL} + 500 \text{ mL}) \times 1.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} \times 100\% \\ &= 6.21\% \end{aligned}$$

$$(2) \text{ 物质的量分数} = \frac{\text{溶质物质的量}}{\text{溶液物质的量}} = \frac{n_{\text{溶质}}}{n_{\text{溶质}} + n_{\text{溶剂}}}$$

为此,可分别先算出溶质和溶剂物质的量 n_{HNO_3} 和 $n_{\text{H}_2\text{O}}$, 设水的密度为 1.00 g · cm⁻³ 或 1.00 kg · L⁻¹, 则

$$\begin{aligned} n_{\text{HNO}_3} &= \frac{m_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3}} = \frac{100 \text{ mL} \times 1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 32.0\%}{63.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 0.609 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{500 \text{ mL} \times 1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} + 100 \text{ mL} \times 1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot (1 - 32.0\%)}{18.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 32.3 \text{ mol}$$

则 HNO_3 的物质的量分数为

$$x_{\text{HNO}_3} = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{HNO}_3}} = \frac{0.609}{0.609 + 32.3} = 0.0185$$

同理:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{HNO}_3}} = \frac{32.3}{0.609 + 32.3} = 0.982$$

或

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_{\text{HNO}_3} = 0.982$$

(3) HNO_3 的物质的量浓度为每升溶液中 HNO_3 的物质的量:

$$C_{\text{HNO}_3} = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{V_{\text{溶液}}} = \frac{0.609 \text{ mol}}{(500 \text{ mL} + 100 \text{ mL}) \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1}} \\ = 1.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(4) HNO_3 的质量摩尔浓度为 1000 克溶剂中溶质的物质的量.

$$\text{即 } \frac{n_{\text{HNO}_3}}{1 \text{ kg 溶剂}}$$

$$= \frac{0.609 \text{ mol}}{500 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} \times 1.00 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} + 100 \text{ mL} \times 1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} (1 - 32.0\%) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{g}^{-1}} \\ = 1.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

〈简析〉溶液的浓度通常有以一定质量溶液或溶剂中所含溶质的质量或物质的量来表示,如质量(百)分数、摩尔分数、质量摩尔浓度等;另一种常用浓度的表示方法为一定体积溶液中所含溶质的物质的量。这两种表示可以相互换算,但必须要用溶液的密度来进行溶液体积和质量之间的过渡才能实现。

[例 12] 为了防止汽车散热器中的水结冰,常在水中加入乙二醇 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ 。假定要使 500 g 水的凝固点下降至 -20.0°C ,需加入乙二醇的体积是多少?(纯乙二醇的密度为 $1.113 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

解 按拉乌尔定律

$$\Delta t_f = K_f \cdot m$$

可求得溶液应有的质量摩尔浓度为

$$m = \frac{\Delta t_f}{K_f}$$

查得水的凝固点下降常数为 $1.853 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$\text{则 } \Delta t_f = 0^\circ\text{C} - (-20^\circ\text{C}) = (0 + 273) \text{ K} - (-20 + 273) \text{ K} = 20 \text{ K}$$

$$\text{则 } m = \frac{\Delta t_f}{K_f} = \frac{20 \text{ K}}{1.853 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10.8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

500 mL 水中所需加入的乙二醇体积 V 为(乙二醇摩尔质量为 $62.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$V = \frac{\text{乙二醇质量}}{\text{乙二醇密度}} = \frac{\text{乙二醇的质量摩尔浓度} \times \text{溶剂质量} \times \text{乙二醇的摩尔质量}}{\text{乙二醇密度}} \\ = \frac{10.8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 500 \text{ g} \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{g}^{-1} \times 62.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.113 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} \\ = 301 \text{ mL} = 0.301 \text{ L}$$

即在 500 g 水中加入密度为 $1.113 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的乙二醇 301 mL 可使凝固点下降至 -20.0°C 。