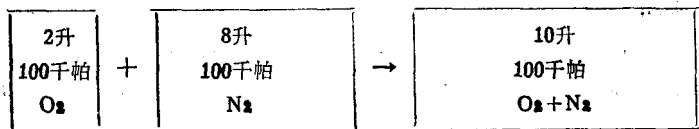


1. 2升氧气和8升氮气混合后，总体积是10升，对吗？

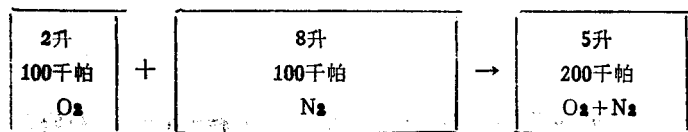
在《化学问题错解分析（1）》中 我们讨论了 50毫升酒精和50毫升水混合的问题，从这个例子可以看出，不同的液体混合后，总体积并不一定等于原来各液体体积之和，但是相差不大。如果对气体提同样的问题，情况就大不相同了。

因为温度、压力等环境条件对液体体积的影响很小，但是对气体体积的影响却很大。液体有一定的体积，而气体却具有无限膨胀性，^⑤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这整个容器。所以，让2升氧气和8升氮气混合以后，容器有多大，总体积就有多大，不一定是10升。

我们加一些限制条件，假定混合前后气体的温度都不变，即在等温条件下讨论问题。如果混合前后气体的压力都相同，比如都是100千帕 即2升100千帕的氧气和8升100千帕的氮气混合，要维持混合气体的总压力也是100千帕 必须把它们装进一个10升的容器中 总体积就是10升。示意图如下：



同样的情况，如果在等温条件下，把混合气体装入一个5升的容器，总体积就是5升了。但是总压力就增大一倍，变为200千帕了。示意图如下：



从这个例子我们可以看出，由于气体不同于液体的基本特征，因此气体混合的问题是复杂的。要确定混合气体的总体积，就要确定装混合气体容器的容积，或者确定混合气体的压力和温度，才能得到确定的答案。否则，这样的问题就有无穷多个答案。

2. 用排水取气法收集到的氧气纯吗？其压力等于大气的压力吗？

在实验室里，常用排水取气法收集气体，比如氧气。因为是用氧气排出容器中的水，容器又始终倒扣在水面上，所以收集到的氧气并不是纯净的，其中必定有饱和的水蒸气，是氧气和饱和水蒸气的混合气体。混合气体的总压力等于大气的压力，如图 1 所示：

$$P_{\text{总}} = P_{\text{大气}}$$

那么，如果在氧气和饱和水蒸气的混合气体当中，我们单独考虑氧气，氧气的压力多大呢？我们把混合气体中某一种组分的压力叫作这种组分的分压力，简称分压。分压是如何定义的呢？拿氧气和饱和水蒸气的混合气体为例，氧气的分压就是当氧气单独占据总体积时的压力，也就是假定我们把水蒸气取走，容器里只剩下氧气，容器内这时候的压力，就是氧气的分压。

那么，在混合气体当中，氧气的分压、水蒸气的分压与

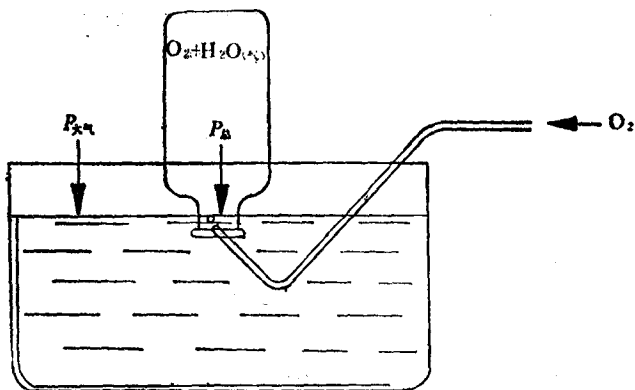


图 1 用排水取气法收集氧气

总压力有什么关系呢？我们可以从分子运动论的观点来分析。大家知道，氧气之所以有压力，是由于氧气分子对器壁的撞击作用而产生的。同样，水蒸气的分压产生于水分子对器壁的撞击作用。如果我们近似地把氧气和水蒸气都看作理想气体，那么，它们在混合气体中互不干扰，对器壁总的撞击作用就等于它们分别的撞击作用之和，所以，总压力等于氧气的分压与水蒸气的分压之和。

这就是道尔顿（Dalton）在 1801 年提出的分压定律：混合气体的总压力等于各组份气体分压之和。对于氧气和饱和水蒸气的混合气体，分压定律的数学表达式是：

$$P_{\text{总}} = p_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$$

这里的 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 是水的饱和蒸气压，它的数值只随温度而变。怎么能知道某个温度下水的饱和蒸气压呢？可以查这样一张表：

表1 不同温度下水的饱和蒸气压

温 度 ℃	水的饱和蒸气压	
	帕	mmHg
0	610.5	4.579
1	656.7	4.926
2	705.8	5.294
3	757.9	5.685
4	813.4	6.101
5	872.3	6.543
6	935.0	7.013
7	1002	7.513
8	1073	8.045
9	1148	8.609
10	1228	9.209
11	1312	9.844
12	1402	10.518
13	1497	11.231
14	1598	11.987
15	1705	12.788
16	1818	13.634
17	1937	14.530
18	2063	15.477
19	2197	16.477
20	2338	17.535
21	2486	18.650
22	2643	19.827
23	2809	21.068

续表

温 度 ℃	水的饱和蒸气压	
	帕	mmHg
24	2983	22.377
25	3167	23.756
26	3361	25.209
27	3565	26.739
28	3780	28.349
29	4005	30.043
30	4243	31.824
31	4492	33.695
32	4755	35.663
33	5030	37.729
34	5319	39.898
35	5623	42.175
36	5941	44.563
37	6275	47.067
38	6625	49.692
39	6992	52.442
40	7376	55.324
41	7778	58.34
42	8199	61.50
43	8639	64.80
44	9100	68.26
45	9583	71.88
46	$1,009 \times 10^4$	75.65
47	$1,021 \times 10^4$	79.60

续表

温 度 ℃	水的饱和蒸气压	
	帕	mmHg
48	1.116×10^4	83.71
49	1.174×10^4	88.02
50	1.233×10^4	92.51
60	1.992×10^4	149.38
80	4.468×10^4	335.10
100	1.013×10^5	760.00

($1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$)

我们从气压计读出大气的压力，从温度计读出气温，由气温查上面的表找出水的饱和蒸气压，就可以计算出氧气的分压了。

$$p_{\text{O}_2} = P_{\text{总}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{大气}} - p_{\text{H}_2\text{O}}$$

知道氧气的分压有什么用呢？在某些应用中，用排水取气法收集到的氧气必须进行干燥，知道了氧气的分压，可以计算出同一温度下，干燥氧气的体积：

$$V_{\text{干O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2} \cdot V_{\text{总}}}{P_{\text{总}}}$$

进而，还可以计算出干燥氧气的质量，

$$m_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2} \cdot V_{\text{总}}}{M_{\text{O}_2} \cdot R \cdot T}$$

其中： M_{O_2} ——氧气的摩尔质量，

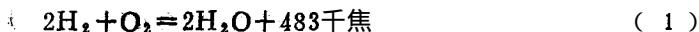
R ——摩尔气体常数，

T ——绝对温度。

3.把氧气燃烧反应的热化学方程式写为：

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 483 \text{千焦}$ ，并据此认为氢气的燃烧热等于 483 千焦，有无错误？

大家知道，标明反应热的方程式是热化学方程式。能不能把氢气燃烧反应的热化学方程式写成这样的形式呢？



我们说，不能。因为书写热化学方程式必须注明物质的聚集状态或晶形：

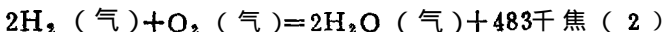
气体：（气）

液体：（液）

固体：（固）同样是固体，结晶形状可能不同，比如固体碳有金刚石、石墨等，固体硫有正交硫、单斜硫等。必要的时候，也应该注明。

水溶液：（水溶液）必要的时候，还应该注明浓度。

为什么要注明这些呢？因为反应热和物质的聚集状态和晶形有关。比如：

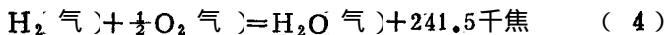


同样是氢气燃烧的反应，生成气态水的反应热是 483 千焦，而生成液态水的反应热就是 571 千焦了。所以把氢气燃烧反应的热化学方程式笼统地写成反应（1）的形式是不对的。

那么，氢气的燃烧热等于 483 千焦吗？

我们先来回顾一下，什么是燃烧热？燃烧热是 1 摩尔物质完全燃烧生成稳定的氧化物或单质时，所放出的热量。

首先，氢气的燃烧热应该是1摩尔氢气燃烧时所放出的热量，而483千焦却是2摩尔氢气燃烧时放出的热量，所以不等于氢气的燃烧热。那么把反应（2）两边都除以2：



氢气的燃烧热是不是等于241.5千焦呢？也不是，因为燃烧热的定义还要求“完全燃烧生成稳定的氧化物或单质”。什么算稳定的氧化物或单质呢？对于一些重要元素是这样规定的：

碳：生成 $\text{CO}_2(\text{气})$ 而不是 $\text{CO}(\text{气})$ ；

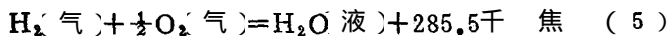
氢：生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 而不是 $\text{H}_2\text{O}(\text{气})$ ；

硫：生成 $\text{SO}_2(\text{气})$ 而不是 $\text{SO}_3(\text{气})$ ；

氮：生成 $\text{N}_2(\text{气})$ 而不是其它；

金属：生成金属（固）而不是其它；

所以，241.5千焦是1摩尔氢气燃烧生成气态水的反应热，不等于燃烧热。要求燃烧热就得把生成液态水的反应（3）两边除以2：



这个285.5千焦才等于氢气的燃烧热。

从这个例子，我们可以看出，在热化学当中，无论是热化学方程式的书写，还是某一种反应热的定义，都是非常严格的。只有概念清楚，头脑冷静，才能正确解答热化学问题。

4. 用哪种方法求出的转化率对？

对这样一道计算题：40℃时， $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 反应的 K_p 为

$$\therefore C'_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.124 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (\text{多取一位})$$

$$\therefore \alpha = \frac{0.19 - 0.124}{0.19} \times 100\% = 35\%$$

用哪种方法求出的转化率对呢？这要从转化率的定义来分析。我们一般指的是平衡转化率，简称转化率，它是某一反应物在反应达到平衡时转化的百分率，通常用该反应物的量 n 定义：

$$\text{转化率 } \alpha_n = \frac{\text{起始量}(n) - \text{平衡量}(n')}{\text{起始量}(n)} \times 100\%$$

我们看解一当中的 α 就是 α_n 。

而解二当中的 α 是用反应物的浓度定义的 α_c 。

$$\text{转化率 } \alpha_c = \frac{\text{起始浓度}(C) - \text{平衡浓度}(C')}{\text{起始浓度}(C)} \times 100\%$$

这两种定义的转化率是否总是一致呢？我们分析一下，若封闭体系的起始体积为 V ，平衡体积为 V' ，则：

$$\alpha_c = \frac{C - C'}{C} \times 100\% = \frac{\frac{n}{V} - \frac{n'}{V'}}{\frac{n}{V}} \times 100\%$$

显然，只有 $V' = V$ 时，

$$\alpha_c = \frac{\frac{n}{V} - \frac{n'}{V'}}{\frac{n}{V}} \times 100\% = \frac{n - n'}{n} \times 100\% = \alpha_n$$

而上面的计算题，是在等压条件下（5.0大气压下）反应前后气体摩尔数不等的反应， $V' \neq V$ ，所以 $\alpha_n \neq \alpha_c$ 。因此解一算出的 $\alpha = 21\%$ 是正确的，解二算出的 35% 是错误的。

5. 催化剂能增大反应物的平衡转化率吗？

如果一个可逆反应 $A \rightleftharpoons B$ 在一定条件下达到化学平衡的时候，反应物 A 的平衡转化率是 α ，那么，在同样的条件下，加了催化剂以后， A 的平衡转化率会增大吗？

大家知道，催化剂是能够改变化学反应速度，而在反应前后本身的化学组成和质量保持不变的物质。能加快反应速度的催化剂叫正催化剂，以下简称催化剂。

催化剂之所以能加快反应速度，是因为它能改变反应的历程，降低反应的活化能。那么是不是反应速度快了，反应物 A 的平衡转化率就增大了呢？

不是的。因为加催化剂，不仅降低了正反应 $A \rightarrow B$ 的活化能，而且也降低了逆反应 $B \rightarrow A$ 的活化能，并且正逆反应的活化能是同等大小地降低的，如图2所示。

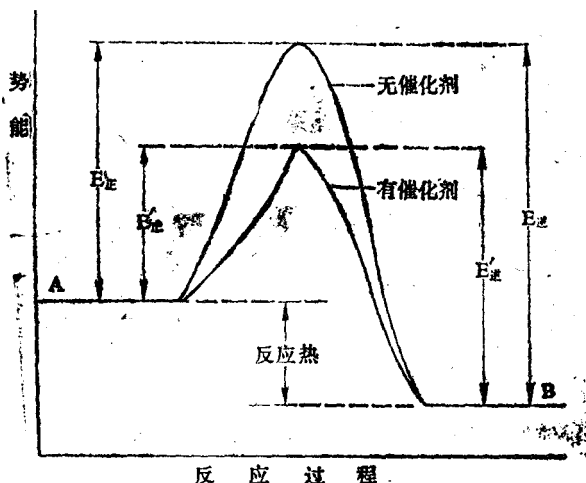


图2 催化反应和无催化反应的势能图

从这张图我们可以看出来，没有催化剂的时候，正反应的活化能是 $E_{\text{正}}$ ，逆反应的活化能是 $E_{\text{逆}}$ 。有催化剂的时候，正反应的活化能是 $E'_{\text{正}}$ ，逆反应的活化能是 $E'_{\text{逆}}$ ，显然：

$$E_{\text{正}} - E'_{\text{正}} = E_{\text{逆}} - E'_{\text{逆}}$$

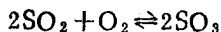
所以，正、逆反应的活化能降低的大小是相同的。

另外，从这张图里我们还可以看出来，有催化剂的时候和没有催化剂的时候，反应热是相同的：

$$\text{反应热} = E_{\text{逆}} - E_{\text{正}} = E'_{\text{逆}} - E'_{\text{正}}$$

可以从理论上推导出来，正是由于催化剂同等大小地降低了正、逆反应的活化能，所以它同等倍数地加快了正逆反应的速度，因而不改变平衡常数的数值大小。那么，在其它条件不变的情况下，也不会使化学平衡发生移动。既然可逆反应 $A \rightleftharpoons B$ 的化学平衡在加催化剂前后不发生移动，那么反应物A的平衡转化率也没有变化，都是 α 。所以，说催化剂能增加反应物的平衡转化率是错误的。

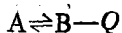
那么，是不是催化剂和化学平衡一点关系也没有呢？不是。对于还没有达到平衡的体系，因为加入催化剂能加快正、逆反应的速度，所以可以缩短达到化学平衡的时间。比如：



这个反应，不加催化剂要几年才能达到化学平衡，加了催化剂，几小时就达到化学平衡了。这对于工业生产等方面的实际应用具有很大的意义。

6. 如何解释温度升高使吸热反应平衡向右移动？

对于一个可逆的吸热反应：



正反应 $A \rightarrow B$ 是吸热的，逆反应 $B \rightarrow A$ 就是放热的。温度升高，平衡向右，即向吸热反应的方向移动，这是一个事实。但是对于这个事实的解释，并不都是正确的。

有人说：“温度升高，正反应速度加快，逆反应速度减慢，所以平衡向右移动。”

这种解释是不对的。我们说，由于温度升高，绝大多数反应的速度都要加快。这是因为温度升高，分子运动得更加剧烈，总的碰撞次数增加，更重要的是，活化分子百分数增加，这使单位体积内的活化分子数增加。可是，单位时间内的有效碰撞次数增加，反应速度加快。但是这种作用不仅对吸热的正反应有效，而且对放热的逆反应也有效。所以，温度升高，正、逆反应的速度都加快，说逆反应速度减慢是不对的。

那么，既然正、逆反应速度都加快，为什么平衡还会向右移动呢？这是因为正、逆反应加快的倍数不同，吸热的正反应加快的倍数大，放热的逆反应加快的倍数小，总的效果是，可逆反应的平衡常数加大。所以温度升高，平衡向右移动。

还有人说：“温度升高，正反应的活化能减小，逆反应的活化能加大，所以平衡向右移动。”

这种解释也是不对的。我们说，尽管对于什么是活化能的定义，还存在不同的看法，但有一点已经趋于一致，这就是反应活化能的数值，是不随温度而变化的。所以，当温度升高的时候，无论是吸热的正反应，还是放热的逆反应，其活化能都不发生变化。正、逆反应速度都加快的原因，不在

于活化能的值发生了变化，而在于分子动能超过活化能的活化分子百分数增加了。所以，单位体积内活化分子数增加，单位时间内的有效碰撞次数增加，这是正、逆反应速度加快的主要原因。

7. 为加快固体溶质的溶解，配制溶液的时候，都可以加热吗？

在实验室里，配制溶液是经常遇到的操作。在把固体物质溶解于水配制溶液的过程中，有时候固体溶解得很慢，耽误很多时间。有经验的实验技术人员常常利用加热来加快固体的溶解。这一方面是因为大部分固体物质在水中的溶解度随着温度的升高而增大，比如 KNO_3 、 MgCl_2 等等。另一方面是因为升高温度，加快了固体物质溶解的速度，比如象 NaCl 这类物质，尽管它们在水中的溶解度随温度的变化不大，但是由于溶解速度随温度升高而增大，所以也可以用加热的方法来加速固体的溶解。这种办法可以节约宝贵的时间，提高工作效率，是一种普遍采用的措施。

但是，加热的方法是不是在任何情况下都能使用呢？不是。至少在下面几种情况不能利用加热来促使固体溶解。

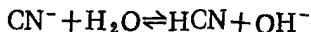
一种情况是，如果固体的溶解度随着温度的升高而降低，就不能用加热来促使固体溶解。比如配制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaAc_2 、 Li_2SO_4 的溶液，就属于这种情况。

另一种情况是，如果固体在水中严重地水解，这类固体多数是盐。因为盐的水解是酸碱中和的逆反应，而酸碱中和是放热反应，所以盐的水解是吸热反应。温度升高，盐的水解平衡会向水解的方向移动，水解的程度增大。如果由于盐

的水解程度增大，发生我们不希望发生的变化，使盐溶液的浓度或性质发生改变，那么，在配制这种盐的溶液时就不能加热。

比如，许多金属的盐类，象铁盐、钛盐、铝盐等等，它们水解时常常产生沉淀，如果加热，就使水解的程度增大，甚至完全水解变成其它的沉淀物质。即使温度再降低，到室温时，沉淀也不会重新溶解。配制这种盐的溶液时就一定不能加热。

再比如，有些盐类水解的产物能够挥发，加热可以促使这些物质从溶液中挥发到空气中，从而使盐溶液的浓度和性质发生改变。例如氰化钾是一种剧毒的物质，它在水中明显地水解：



水解产生的氰化氢HCN是一种剧毒而又容易挥发的物质，所以在配制氰化钾溶液的时候，就千万不能加热，否则会发生事故。

8. 醋酸溶液愈稀，电离度愈大，酸度也愈大，对吗？

醋酸HAc是个一元弱酸，在水溶液中存在着电离平衡：



这个电离平衡的平衡常数叫作醋酸的电离常数 K_a 。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{总}} - [\text{H}^+]} \quad (2)$$

其中 $C_{\text{总}}$ 是醋酸的总浓度，包括已经电离的和尚未电离的醋酸分子的浓度。

电离平衡当中的转化率就是电离度 α

$$\alpha = \frac{C_{\text{电离}}}{C_{\text{总}}} \times 100\% = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{总}}} \times 100\% \quad (3)$$

在稀溶液中，可以推导出这样一个近似公式：

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{总}}}} \quad (4)$$

一般把它叫做稀释定律的公式。从这个公式可以看出，醋酸的总浓度 $C_{\text{总}}$ 越小，电离度 α 越大，所以醋酸溶液越稀，电离度越大是对的。但是，能不能因此就说，酸度也越大呢？我们先从逻辑上分析一下：如果真是醋酸越稀，酸度越大的话，那么我们往一游泳池的水里，滴上一滴醋酸，稀不稀呢？够稀的吧？那是不是其酸度很大，能把游泳的人都烧坏呢？显然不是。那么，这个说法错在哪儿呢？

醋酸溶液的酸度

$$[\text{H}^+] = C_{\text{总}} \cdot \alpha \quad (5)$$

是由醋酸的总浓度 $C_{\text{总}}$ 和电离度 α 两个因素决定的。当醋酸被稀释的时候， $C_{\text{总}}$ 变小 有使溶液的酸度 $[\text{H}^+]$ 减小的趋势；而 α 变大，有使溶液的酸度 $[\text{H}^+]$ 增大的趋势。那么这两种趋势当中哪种更大？综合的效果如何呢？

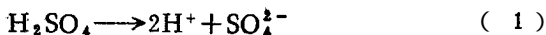
我们从公式 (2) 可以推导出，对于稀醋酸溶液，存在另一个近似公式：

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a \cdot C_{\text{总}}}$$

其中 K_a 是个常数，当总浓度 $C_{\text{总}}$ 变小的时候 溶液的酸度 $[\text{H}^+]$ 变小，也就是说，由于 $C_{\text{总}}$ 变小使溶液酸度变小的趋势大于由于 α 变大使溶液酸度变大的趋势。所以综合的效果是：醋酸越稀，酸度越小而不是越大。

9. 说1M硫酸溶液的H⁺浓度是2M, 是否正确?

大家知道, 硫酸H₂SO₄是一个强酸, 也是一个二元酸。那么, 在水溶液中H₂SO₄是不是按照下面的方程式完全电离呢?



初浓度 (M) 1 0 0

终浓度 (M) 0 2 1

要是果真如此的话, 1M硫酸溶液的酸度 [H⁺] 就是2M。但是, H₂SO₄并不是一下子完全电离出两个H⁺离子和一个SO₄²⁻离子, 而是分两步电离的。

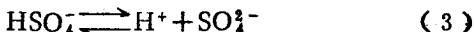
第一步是完全电离的:



初浓度 (M) 1 0 0

终浓度 (M) 0 1 1

而第二步却是部分电离, 存在一个电离平衡, 有第二步电离常数。



起始浓度 (M) 1 1 0

平衡浓度 (M) 1-x 1+x x

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(1+x) \cdot x}{(1-x)} = 1.2 \times 10^{-2}$$

解得: $x = 0.012\text{M}$

$\therefore [\text{H}^+] = 1 + 0.012 = 1.012 (\text{M})$

因此, 由于硫酸H₂SO₄的第二步电离不完全, 存在一个电离平衡, 又由于它第一步电离出来的H⁺抑制了第二步电