



科学版考研攻略系列

无机化学考研

攻略

黄孟健 黄 炜 编著



科学出版社

www.sciencep.com

科学版考研攻略系列

无机化学考研攻略

黄孟健 黄 炜 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为《科学版考研攻略系列》之一。本套丛书是为帮助参加硕士及博士研究生入学考试的同学冲刺而编写的,旨在辅导读者在最短的时间内掌握学科要点、重点及难点,并通过阅读习题解析、实战模拟试题的方式达到充分应考的目的。

本书共16章,第一至八章为基础理论,第九至十五章为元素化学,第十六章为综合题。各章内容包括:复习指南、疑难试题解析、自测题及参考答案。书后还配有7套难度不同的研究生入学考试模拟试题。

本书可用于化学及相关专业硕士及博士研究生备考者的辅导用书,也可供无机化学教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学考研攻略/黄孟健,黄炜编著. —北京:科学出版社,2004

(科学版考研攻略系列)

ISBN 7-03-013775-2

I. 无… II. ①黄…②黄… III. 无机化学-研究生-入学考试-自学参考资料 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 063696 号

责任编辑:王志欣 刘俊来 吴伶俐 / 责任校对:李奕莹

责任印制:安春生 / 封面设计:耕者工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年9月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2004年9月第一次印刷 印张:25

印数:1—4 000

字数:492 000

定价:29.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

本书是为综合性大学和师范院校学生报考化学类硕士及博士研究生而编写的一本参考书,也可供从事无机化学或普通化学教学工作的教师以及正在学习无机化学或普通化学的学生参考。

近年来,随着面向 21 世纪教学改革的不深入,无机化学的教学内容无论在深度还是在广度上均有所提高。为了帮助考生顺利地通过考研选拔,我们编写了这本参考书。

全书共 16 章,第一至八章为基础理论,第九至十五章为元素化学,第十六章为综合题。每章内容分为三个部分:复习指南、疑难试题解析、自测题及参考答案。另外,书后还配有 7 套难度不同的研究生入学考试模拟试题。在编写过程中,我们力求使本书具有以下特点:

1. 贴近考研要求。每章都精心选配了一定数量的自测题,其题型和难度与考研试题贴近,实际上其中不少习题就是各校往届的考试真题。通过它不仅可检查考生对本章内容实际情况的掌握,而且可以让考生在实战训练中不断增强对考试的适应能力和考出好成绩的自信心。

2. 强化综合运用能力和应试能力。每章的“疑难试题解析”部分是本书的重点。一份试卷的区分度一般集中在这一类型的考题上。这些考题往往要求考生能灵活运用和融会贯通基础知识。我们精选了一定数量具有一定难度梯度的典型例题进行详细解析。对其中较难的例题在解题前先进行分析,引出解题的思路和方法;在解题后还进行讨论,总结归纳,举一反三。通过这样的训练,以期开拓考生的思路,提高他们分析问题和解决问题的能力以及解题和应试思维能力。本着从严要求、留有余地的原则,在这一部分中也安排若干难度较大的例题。我们认为考生经过更严格的训练后,应付较易的考题更能得心应手。

3. 全书所有习题都有详细的解答。为了提高自学的效率,全书包括自测题在内都给出详细解答,以便考生查找核对。考虑到有些选择题和填空题虽给出最后的答案可能对某些考生来说还不能解决问题,对此我们还特地做进一步的说明,使他们在学过程中不再留下疑点。

4. 拉开梯度。为了适应不同院校、不同层次考生的需要,全书拉开难度梯度。每章中自测题较易,疑难试题解析较难;在 7 套模拟试题中,前面的较易,后面的较难。

本书在编写过程中参考了南京大学和许多兄弟院校近年来硕士研究生入学考

试试题,也参考了许多无机化学和普通化学的习题集、学习指导等参考书。在此对这些试题的出题者和参考书的作者表示感谢。

限于编者水平,错误和不妥之处在所难免,恳请读者不吝赐教。

编 者

2004 年 6 月于南京大学

目 录

前言

第一章 气体、溶液和胶体	1
一、复习指南	1
二、疑难试题解析	5
三、自测题及参考答案	11
第二章 化学热力学初步	19
一、复习指南	19
二、疑难试题解析	23
三、自测题及参考答案	31
第三章 化学反应速率和化学平衡	40
一、复习指南	40
二、疑难试题解析	45
三、自测题及参考答案	59
第四章 水溶液中的解离平衡	72
一、复习指南	72
二、疑难试题解析	75
三、自测题及参考答案	84
第五章 氧化还原反应和电化学	96
一、复习指南	96
二、疑难试题解析	100
三、自测题及参考答案	115
第六章 原子结构	130
一、复习指南	130
二、疑难试题解析	135
三、自测题及参考答案	140
第七章 分子结构和晶体结构	149
一、复习指南	149
二、疑难试题解析	153
三、自测题及参考答案	160
第八章 配位化合物	169

一、复习指南	169
二、疑难试题解析	173
三、自测题及参考答案	186
第九章 p 区元素(I)——卤素、氧族和稀有气体	199
一、复习指南	199
二、疑难试题解析	202
三、自测题及参考答案	208
第十章 p 区元素(II)——氮族、碳族和硼族	218
一、复习指南	218
二、疑难试题解析	221
三、自测题及参考答案	229
第十一章 s 区元素	242
一、复习指南	242
二、疑难试题解析	243
三、自测题及参考答案	246
第十二章 ds 区元素	252
一、复习指南	252
二、疑难试题解析	253
三、自测题及参考答案	258
第十三章 d 区元素(I)——钛、钒、铬、锰副族	267
一、复习指南	267
二、疑难试题解析	270
三、自测题及参考答案	278
第十四章 d 区元素(II)——铁系和铂系	288
一、复习指南	288
二、疑难试题解析	292
三、自测题及参考答案	297
第十五章 f 区元素和核化学	308
一、复习指南	308
二、疑难试题解析	309
三、自测题及参考答案	313
第十六章 综合题及模拟试题	320
综合题	320
模拟试题 I	332
模拟试题 II	339

模拟试题Ⅲ	348
模拟试题Ⅳ	357
模拟试题Ⅴ	365
模拟试题Ⅵ	373
模拟试题Ⅶ	381
主要参考文献	390

第一章 气体、溶液和胶体

一、复习指南

(一) 理想气体状态方程

理想气体状态方程是表明理想气体的压力(p)、体积(V)、温度(T)和物质的量(n)之间的关系式

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

如果将 $n = m/M$ 和 $\rho = m/V$ 代入(m 、 M 和 ρ 分别代表理想气体的质量、摩尔质量和密度),则有

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1.2)$$

$$pM = \rho RT \quad (1.3)$$

此外,如果理想气体在变化过程中某些物理量固定不变,还可引申出一系列更简单的关系式。如 n 不变,则有 $p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$; 如 n 、 T 不变,则有 $p_1 V_1 = p_2 V_2$; 如 n 、 p 不变,则有 $V_1 / T_1 = V_2 / T_2$ 等。

应用理想气体状态方程时,必须注意:

(1) 严格地说,它只适用于理想气体,实际气体只有在压力不太高、温度不太低的情况下才近似适用。

(2) 根据 p 和 V 单位不同, R 应选用相应的单位,如 $8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(二) Dalton 分压定律

在理想气体混合物中,某组分气体的分压,就是该组分气体在相同温度下单独占有混合气体的容积时所产生的压力,即

$$p_i = \frac{n_i}{V}RT \quad (1.4)$$

式中, p_i 和 n_i 分别表示组分 i 的分压和物质的量。

Dalton 分压定律也可表述为

$$p = p_1 + p_2 + \cdots = \sum p_i \quad (1.5)$$

若将式(1.4)除以式(1.1),可得

$$p_i = p \frac{n_i}{n} \quad (1.6)$$

或

$$p_i = px_i \quad (1.7)$$

式中, x_i 为组分 i 的摩尔分数。

(三) 气体扩散定律

1831 年, Graham 通过实验发现: 在等温等压下, 气体的扩散速率(u)与它的密度(ρ)的平方根成反比。由式(1.3)可知, 在等温等压下, 气体的密度与其摩尔质量成正比, 所以 A、B 两气体的扩散速率比可表示为

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (1.8)$$

这就是气体扩散定律的数学表达式。

(四) 气体分子运动论

理想气体分子运动方程式为

$$pV = \frac{1}{3} Nm \overline{u_r^2} \quad (1.9)$$

式中: N ——体积为 V 的容器内气体的分子数;

m ——气体分子的质量;

$\overline{u_r}$ ——均方根速率。

利用气体分子运动方程式可导出各种气体定律的数学表达式。

(五) 分子的速度分布和能量分布

常用来描述气体分子运动快慢的物理量有算术平均速度 $\overline{u}$ 和均方根速度 $\overline{u_r}$, 其定义分别为

$$\overline{u} = \frac{\sum_N u_i}{N} \quad \overline{u_r} = \sqrt{\frac{\sum_N u_i^2}{N}}$$

式中: u_i ——某分子 i 的运动速度;

N ——分子总数。

$\overline{u}$ 和 $\overline{u_r}$ 与温度 T 、摩尔质量 M 的关系式分别为

$$\overline{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1.10)$$

$$\bar{u}_r = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1.11)$$

一定温度下,气体分子虽然有一个确定的平均速度,但就各个分子而言,它们的运动速度各不相同。不过分子总体的速度分布却遵循一定的统计规律,即在一定温度下,某特定的速度范围内的分子数在总分子数中所占的份额是一定的。气体分子速度分布曲线呈现两头小中间大的不对称峰形分布规律。分布曲线峰顶所具有的速度称为最可几速度(u_p),它表示具有此速度的分子数在总分子数中所占的份额是最大的。 u_p 的算式为

$$u_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (1.12)$$

由此可见,一定温度下, $\bar{u}_r > \bar{u} > u_p$ 。

由于分子动能与分子运动速度有关($\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} m \bar{u}_r^2$),所以气体分子能量分布曲线与速度分布曲线很相似,也呈现两头小中间大的不对称峰形分布。

(六) 实际气体的 van der Waals 方程

1873年, van der Waals 研究了实际气体和理想气体产生偏差的两个因素——分子本身占有体积和分子间存在作用力,对理想气体状态方程作了修正,提出了 van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.13)$$

式中, a 和 b 对某一气体而言是固定不变的常数。

(七) Clausius-Clapeyron 方程

Clausius-Clapeyron 方程可表示为

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (1.14)$$

如果由实验测定不同温度(T_1 和 T_2)的饱和蒸气压(p_1 和 p_2),即可由方程(1.14)求出液体的蒸发热 $\Delta_{\text{vap}} H$;或者,当 $\Delta_{\text{vap}} H$ 已知时,实验测定某温度下的蒸气压,即可推算出其他温度下的蒸气压。

液体的沸点是其蒸气压等于外界气压时的温度,故式(1.14)也可用来求算液体的沸点。

(八) 稀溶液的依数性

稀溶液的某些性质只取决于溶质粒子的浓度,而与溶质的本性无关,这类性质

称为依数性。它包括蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降和渗透压。

1. 蒸气压下降——Raoult 定律

Raoult 定律指出:难挥发非电解质稀溶液的蒸气压 p 与纯溶剂的蒸气压 p^* 有如下关系式

$$p = p^* x_B \quad (1.15)$$

式中, x_B 为溶剂的摩尔分数。

Raoult 定律也可表述为

$$\Delta p = p^* x_A \quad (1.16)$$

或

$$\Delta p = Kb \quad (1.17)$$

式中: Δp ——蒸气压下降值;

x_A ——溶质的摩尔分数;

K ——比例常数;

b ——质量摩尔浓度。

2. 沸点升高和凝固点下降

难挥发非电解质稀溶液的沸点升高(ΔT_b)和凝固点下降(ΔT_f)符合如下关系式

$$\Delta T_b = K_b b \quad (1.18)$$

$$\Delta T_f = K_f b \quad (1.19)$$

式中, K_b 和 K_f 分别为摩尔沸点升高常数和摩尔凝固点下降常数, 单位为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。

凝固点下降可用来测定未知物的相对分子质量。

3. 渗透压

稀溶液渗透压 π 公式为

$$\pi V = nRT \quad (1.20)$$

或

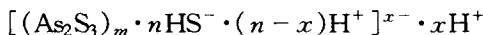
$$\pi = cRT \quad (1.21)$$

当溶液很稀时, 质量摩尔浓度 b 与物质的量浓度 c 在数值上十分接近, 故可用 b 代替 c 来计算渗透压。

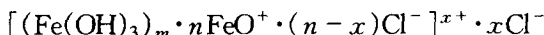
(九) 胶体溶液的胶团结构

溶胶的基本特征是: 多相性、高分散性和热力学不稳定性。溶胶之所以能稳定

存在,主要原因是它具有特殊的胶团结构,从而使其胶粒带电。例如,往 H_3AsO_3 溶液中通 H_2S 制得的 As_2S_3 溶胶的胶团结构为



将 FeCl_3 溶液加热水解而制得的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的胶团结构为



前者的胶粒带负电称负溶胶;后者的胶粒带正电称正溶胶。大多数金属硫化物、硅酸、土壤、淀粉和金、银等溶胶为负溶胶;大多数金属氢氧化物的溶胶为正溶胶。

(十) 溶胶的聚沉

促使溶胶聚沉的主要方法是加电解质。电解质的作用主要是与溶胶带相反电荷的离子(称反离子)进入胶粒的吸附层而中和其电荷。反离子价态越高,聚沉作用越强,所以电解质聚沉能力大小有如下规律:

对负溶胶 $\text{AlCl}_3 \gg \text{MgCl}_2 \gg \text{NaCl}$

对正溶胶 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \gg \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \gg \text{K}_2\text{SO}_4 \gg \text{KCl}$

二、疑难试题解析

1-1 50℃时,将 100 L 饱和水蒸气和空气的混合气体从压力 100 kPa 压缩至 160 kPa。问:在此过程中有多少水蒸气凝结成水?(已知水在 50℃ 的饱和蒸气压为 12.3 kPa)

分析 解本题的关键是要理解饱和水蒸气压只与温度有关,所以在压缩过程中水蒸气的量会发生变化,而空气的量不变。因此,应利用空气来计算压缩后气体的体积。

解 设 p_1 和 V_1 分别代表压缩前空气的分压和体积, p_2 和 V_2 分别代表压缩后空气的分压和体积,则

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{(100 - 12.3) \times 100}{160 - 12.3} = 59.4(\text{L})$$

压缩后凝结成水的物质的量 n 为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{12.3 \times (100 - 59.4)}{8.315 \times 323} = 0.186(\text{mol})$$

凝结成水的质量 m 为

$$m = 0.186 \times 18.0 = 3.35(\text{g})$$

1-2 在 65℃ 将某气体通过一盛水容器,在 100kPa 下收集该气体 1.0 L。

- (1) 温度不变,将压力降为 50 kPa 时,气体的体积为多少?
 (2) 温度不变,将压力增至 200 kPa 时,气体的体积为多少?
 (3) 压力不变,将温度升至 100℃ 时,气体的体积为多少?
 (4) 压力不变,将温度降至 10℃ 时,气体的体积为多少?

已知 10℃ 和 65℃ 时水的饱和蒸气压分别为 1.2 kPa 和 25 kPa。

解 (1) $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$V_2 = \frac{100 \times 1.0}{50} = 2.0(\text{L})$$

(2) 压力增加时,部分水蒸气会凝结成水,应用公式 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ 时,应撇开水蒸气,有

$$(100 - 25) \times 1.0 = (200 - 25) V_2$$

$$V_2 = \frac{75 \times 1.0}{175} = 0.43(\text{L})$$

$$(3) \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\frac{1.0}{273 + 65} = \frac{V_2}{273 + 100} \quad V_2 = 1.1(\text{L})$$

(4) 温度下降时,部分水蒸气会凝结成水,用公式 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ 时,也应撇开水蒸气,有

$$\frac{(100 - 25) \times 1.0}{273 + 65} = \frac{(100 - 1.2) V_2}{273 + 10}$$

$$V_2 = 0.64(\text{L})$$

1-3 密闭钟罩内有两杯溶液,甲杯中含 1.80 g 葡萄糖和 20.00 g 水,乙杯中含 2.50 g 某非电解质和 20.00 g 水。在恒温下放置达平衡后,甲杯水溶液总质量变为 24.30 g。求该非电解质的摩尔质量。

分析 达平衡时,乙杯的水向甲杯转移

$$24.30 - (20.00 + 1.80) = 2.50(\text{g})$$

此时两杯的水蒸气压相等,亦即两杯溶液中水的摩尔分数相等(因 $p = p^* x_B$)。

解 设非电解质的摩尔质量为 M ,则

$$\frac{\frac{20.00 + 2.50}{18.02}}{\frac{20.00 + 2.50}{18.02} + \frac{1.80}{180}} = \frac{\frac{20.00 - 2.50}{18.02}}{\frac{20.00 - 2.50}{18.02} + \frac{2.50}{M}}$$

解得

$$M = 322(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

1-4 在恒压下,让一定量干燥空气先缓慢地通过 5.0% 某物质(难挥发非电解质)的苯溶液,然后再缓慢地通过纯苯液体。停止通气后测得第一瓶的苯溶液失重 1.24 g,第二瓶的纯苯失重 0.04 g。试计算该溶质的相对分子质量(假设气体通过第一瓶后的体积与通过第二瓶后的体积基本相同)。

解 设 m_1 和 p_1 分别为第一瓶苯的失重和苯的蒸气压, m_2 和 p_2 分别为第二瓶苯的失重和苯的蒸气压,则

$$p_1 V = \frac{m_1}{M_{\text{苯}}} RT$$

$$p_2 V = \frac{m_1 + m_2}{M_{\text{苯}}} RT$$

另设含 5.0% 某物质苯溶液中苯的摩尔分数为 x_B , 溶质的摩尔分数为 x_A , 则

$$x_B = \frac{p_1}{p_2} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{1.24}{1.24 + 0.04} = 0.969$$

$$x_A = 1 - x_B = 1 - 0.969 = 0.031$$

$$\text{又} \quad x_A = \frac{\frac{5.0}{M}}{\frac{5.0}{M} + \frac{95.0}{78}} = 0.031$$

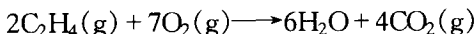
解得

$$M = 128 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

则该物质的相对分子质量为 128。

1-5 在 25℃, 一个 50.0 L 的密闭容器中充满 O_2 , 压力为 99.2 kPa。将 6.0 g 乙烷注入该容器并加热, 待乙烷完全燃烧后, 问: (1) 当容器温度为 300℃ 时, 气体压力是多少? (2) 待容器冷却至 90℃, 压力是多少? (已知 90℃ 饱和水蒸气压为 70 kPa)

解 (1) 燃烧方程式为



因为

$$n_{\text{O}_2} = \frac{99.2 \times 50.0}{8.315 \times 298} = 2.00 (\text{mol})$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{6.0}{30} = 0.20 (\text{mol})$$

所以燃烧后: 剩余 $n_{\text{O}_2} = 2.00 - \frac{7}{2} \times 0.20 = 1.30 (\text{mol})$

生成 $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20 \times 3 = 0.60 (\text{mol})$

生成 $n_{\text{CO}_2} = 0.20 \times 2 = 0.40 (\text{mol})$

故燃烧后 300℃ 时气体压力为

$$p = \frac{(0.60 + 0.40 + 1.30) \times 8.315 \times 573}{50.0} = 219(\text{kPa})$$

(2) 如果 90℃ 时水蒸气不凝结成水, 其水蒸气压为

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.60 \times 8.315 \times 363}{50.0} = 36(\text{kPa})$$

因为 36 kPa 小于 90℃ 时水的饱和蒸气压(70 kPa), 所以水蒸气不会凝结成水, 故此容器压力为

$$p = \frac{219 \times 363}{573} = 139(\text{kPa})$$

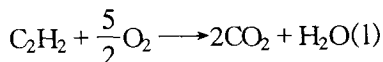
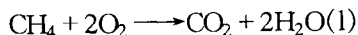
1-6 在 25℃ 时, 取 1.0 L CH_4 和 C_2H_2 的混合气体, 测其压力为 8.4 kPa。当此混合气体完全燃烧后, 测得 CO_2 在 25℃ 和 1.0 L 时分压为 12.8 kPa。计算混合气体中各组分散气体的摩尔分数。

解

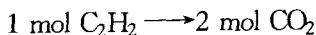
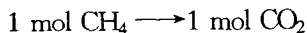
$$n_{\text{混}} = \frac{8.4 \times 1.0}{8.31 \times 298} = 0.0034(\text{mol})$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{12.8 \times 1.0}{8.31 \times 298} = 0.0052(\text{mol})$$

CH_4 和 C_2H_2 燃烧反应为



由此可知:



所以混合气体燃烧变成 CO_2 后物质的量增加值正好等于 C_2H_2 的物质的量, 即

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0.0052 - 0.0034 = 0.0018(\text{mol})$$

$$n_{\text{CH}_4} = 0.0034 - 0.0018 = 0.0016(\text{mol})$$

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{0.0016}{0.0034} = 0.47 \quad x_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{0.0018}{0.0034} = 0.53$$

1-7 当温度在室温以上和气压在 1 MPa 以下时, CH_4 和 Ar 可看作理想气体。现于 100 L 容器中充入 CH_4 和 Ar 的混合气体至压力为 500 kPa, CH_4 的摩尔分数为 0.650。试求: (1) Ar 的总动能为多少? (2) 若此时温度为 100℃, 容器中 Ar 的质量为多少? (3) CH_4 施加在每平方米器壁上的力为多少? (已知 Ar 的相对分子质量为 39.95)

解 (1) $pV = \frac{1}{3}Nm\bar{u}^2 = \frac{2}{3}N\bar{\epsilon} = \frac{2}{3}E$

所以

$$E = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} \times 500 \times (1 - 0.650) \times 100 = 2.63 \times 10^4 (\text{J})$$

$$(2) m = \frac{MpV}{RT} = \frac{39.95 \times 500 \times 0.350 \times 100}{8.315 \times 373} = 225 (\text{g})$$

$$(3) p = 500 \times 0.650 = 325 (\text{kPa}) = 3.25 \times 10^5 (\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$$

1-8 1.00 mol CO_2 气体在 0°C 体积分别为 (1) 22.4 L; (2) 0.200 L; (3) 0.0500 L 时, 用理想气体方程和 van der Waals 方程分别计算其压力, 并比较这三种情况下由两方程所得的结果, 试解释原因 (已知 van der Waals 常量 $a = 0.364 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.0427 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。

$$\text{解} \quad (1) p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00 \times 8.315 \times 273}{22.4} = 101 (\text{kPa})$$

$$\left[p + \frac{0.364}{(22.4 \times 10^{-3})^2} \right] (22.4 \times 10^{-3} - 0.0427 \times 10^{-3}) = 8.315 \times 273$$

$$p = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 101 \text{ kPa}$$

在常温常压下, 实际气体接近理想气体, 所以两方程得到的结果相同。

$$(2) p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00 \times 8.315 \times 273}{0.200} = 1.13 \times 10^4 (\text{kPa})$$

$$\left[p + \frac{0.364}{(0.200 \times 10^{-3})^2} \right] (0.200 \times 10^{-3} - 0.0427 \times 10^{-3}) = 8.315 \times 273$$

$$p = 5.33 \times 10^6 \text{ Pa} = 5.33 \times 10^3 \text{ kPa}$$

随气体体积变小 (即压力增大), 由 van der Waals 方程算得的压力小于理想气体状态方程计算值。这是因为在此条件下, CO_2 分子间作用力的影响占优势, 使实际压力减小。

$$(3) p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00 \times 8.315 \times 273}{0.0500} = 4.54 \times 10^4 (\text{kPa})$$

$$\left[p + \frac{0.364}{(0.0500 \times 10^{-3})^2} \right] (0.0500 \times 10^{-3} - 0.0427 \times 10^{-3}) = 8.315 \times 273$$

$$p = 1.65 \times 10^8 \text{ Pa} = 1.65 \times 10^5 \text{ kPa}$$

随气体体积进一步减小 (即压力进一步增大), 由 van der Waals 方程算得的压力大于理想气体状态方程计算值。这是因为在很高的压力下, 气体分子本身占有体积的影响超过了气体分子间作用力的影响, 使实际压力增大。

1-9 在 0°C 时, 将 45 mL CO 、 CH_4 、 C_2H_2 混合气体与 100 mL O_2 完全燃烧并冷至原温度后, 体积变为 80 mL。用 KOH 吸收 CO_2 之后, 体积缩减为 15 mL。问原来混合气中 CO 、 CH_4 、 C_2H_2 的体积各占多少?

解

