



高等学校教材经典同步辅导丛书化学类(二)  
配高教社《无机化学》(上、下册) 吉林大学 武汉大学 南开大学 合编

WU JI HUA XUE

# 无机化学

上、下册合订本

## 同步辅导及习题全解

华腾教育教学与研究中心

丛书主编 清华大学 苑慧萍

本书主编 清华大学 周 珂

- ◆ 紧扣教材 ◆ 知识精讲 ◆ 习题全解
- ◆ 应试必备 ◆ 联系考研 ◆ 网络增值

中国矿业大学出版社

## 内 容 提 要

本书是高等教育出版社出版,吉林大学、武汉大学、南开大学宋天佑、徐家宁、程功臻编的《无机化学》(上、下册)教材的配套辅导书。全书由知识点归纳、典型例题与解题技巧、历年考研真题评析、课后习题全解等部分组成,旨在帮助读者掌握知识要点,学会分析问题和解决问题的方法技巧,并且提高学习能力及应试能力。

本书可供高等院校无机化学课程的同步辅导使用,也可作为研究生入学考试的复习资料,同时可供本专业教师及相关工程技术人员参考。

### 图书在版编目(C I P)数据

无机化学同步辅导及习题全解 / 周玮主编. —徐州:中  
国矿业大学出版社,2008. 1

(高等学校教材经典同步辅导丛书)

ISBN 978 - 7 - 81107 - 911 - 1

I . 无… II . 周… 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(2008)第 003094 号

书 名 无机化学同步辅导及习题全解

主 编 周 玮

责任编辑 罗 浩

选题策划 孙怀东

特约编辑 时虎平

出版发行 中国矿业大学出版社

(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮政编码 221008)

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 北京市昌平百善印刷厂

经 销 新华书店

开 本 720×960 1/16 本册印张 21.50 本册字数 453 千字

版次印次 2008 年 2 月第 1 版 2008 年 2 月第 1 次印刷

总 定 价 173.00 元

# 高等学校教材

## 经典同步辅导丛书编委会

主任：清华大学 王 飞

副主任：清华大学 夏应龙

清华大学 倪铭辰

中国矿业大学 李瑞华

---

### 编 委 (按姓氏笔画排序)：

于志慧	王海军	王 煒	韦爱荣
甘 露	丛 维	师文玉	吕现杰
朱凤琴	朵庆春	刘胜志	刘淑红
严奇荣	杨 涛	李 丰	李凤军
李 冰	李 波	李炳颖	李 娜
李晓光	李晓炜	李雅平	李燕平
何联毅	邹绍荣	宋 波	张旭东
张守臣	张鹏林	张 慧	陈晓东
陈瑞琴	范亮宇	孟庆芬	高 锐

# 前 言

# PREFACE

无机化学是化学专业重要的课程之一,也是报考该类专业硕士研究生的考试课程。吉林大学、武汉大学、南开大学宋天佑、徐家宁、程功臻编写的《无机化学》(上、下册)以体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出的特点成为这门课程的经典教材,被全国许多院校采用。

当今生命科学、环境科学、能源科学、材料科学、信息科学、生物工程、航天工程等新兴科学及高新技术领域的发展无不与化学息息相关。

大学化学课程是为提高学生的现代科学素质服务的。它在开阔学生的解题思路、培养学生的科学思维方法、激发学生的探索创新精神及增强学生的适应能力方面起着重要的作用。学好化学这门学科,运用化学的基本定律和基本原理求解具体问题有助于加深对基本概念和化学定律的理解,这对学生在校学习起着十分重要的作用,并且对学生在以后的工作中进一步,学习新理论、新技术都将产生深远影响。

为了帮助读者更好地学习这门课程,掌握更多的知识,我们根据多年教学经验编写了这本与此教材配套的《无机化学同步辅导及习题全解》。本书旨在使广大读者理解基本概念,掌握基本知识,学会基本解题方法与解题技巧,进而提高应试能力。

本书作为一种辅助性的教材,具有较强的针对性、启发性、指导性和补充性。

考虑到无机化学这门课程的特点,我们在内容上作了以下安排:

**1. 知识点归纳** 串讲概念,总结性质和定理,使知识全面系统,便于掌握。

**2. 典型例题与解题技巧** 精选各类题型,涵盖本章所有重要知识点,对题目进行深入、详细地讨论和分析,并引导学生思考问题,能够举一反三、拓展思路。

**3. 历年考研真题评析** 精选历年名校考研真题并进行深入地讲解。

**4. 课后习题全解** 给出了吉林大学、武汉大学、南开大学宋天佑、徐家宁、程功臻编写的《无机化学》(上、下册)各章习题的答案。我们不仅给出了详细的解题过程，而且对有难度或综合性较强的习题做了分析和小结，从而更好地帮助学生理解掌握每一知识点。

本书在编写时参考了大量的优秀教材和权威考题。在此，谨向有关作者和所选考试、考研试题的命题人以及对本书的出版给予帮助和指导的所有老师、同仁表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，本书难免出现不妥之处，恳请广大读者批评指正。

### 联系我们

华腾教育网：

<http://www.huatengedu.com.cn>

电子邮件：

huateng@huatengedu.com

**华腾教育教学与研究中心**

# 目 录

# CONTENTS

<b>第二章 化学基础知识</b>	1
知识点归纳	1
典型例题与解题技巧	5
历年考研真题评析	6
课后习题全解	7
<b>第三章 化学热力学基础</b>	16
知识点归纳	16
典型例题与解题技巧	20
历年考研真题评析	22
课后习题全解	23
<b>第四章 化学反应速率</b>	32
知识点归纳	32
典型例题与解题技巧	36
历年考研真题评析	38
课后习题全解	40
<b>第五章 化学平衡</b>	50
知识点归纳	50
典型例题与解题技巧	53
历年考研真题评析	56
课后习题全解	59
<b>第六章 原子结构与元素周期律</b>	68
知识点归纳	68
典型例题与解题技巧	74

历年考研真题评析	75
课后习题全解	76
<b>第七章 化学键理论概述</b>	83
知识点归纳	83
典型例题与解题技巧	91
历年考研真题评析	92
课后习题全解	93
<b>第八章 酸碱解离平衡</b>	106
知识点归纳	106
典型例题与解题技巧	109
历年考研真题评析	111
课后习题全解	112
<b>第九章 沉淀溶解平衡</b>	119
知识点归纳	119
典型例题与解题技巧	120
历年考研真题评析	121
课后习题全解	123
<b>第十章 氧化还原反应</b>	129
知识点归纳	129
典型例题与解题技巧	133
历年考研真题评析	135
课后习题全解	137
<b>第十一章 配位化合物</b>	151
知识点归纳	151
典型例题与解题技巧	155
历年考研真题评析	157
课后习题全解	158
<b>第十二章 碱金属和碱土金属</b>	171
知识点归纳	171
典型例题与解题技巧	175
历年考研真题评析	176

课后习题全解	177
<b>第十三章 硼族元素</b>	181
知识点归纳	181
典型例题与解题技巧	184
历年考研真题评析	186
课后习题全解	187
<b>第十四章 碳族元素</b>	195
知识点归纳	195
典型例题与解题技巧	200
历年考研真题评析	201
课后习题全解	202
<b>第十五章 氮族元素</b>	211
知识点归纳	211
典型例题与解题技巧	221
历年考研真题评析	223
课后习题全解	223
<b>第十六章 氧族元素</b>	232
知识点归纳	232
典型例题与解题技巧	241
历年考研真题评析	243
课后习题全解	243
<b>第十七章 卤素</b>	250
知识点归纳	250
典型例题与解题技巧	258
历年考研真题评析	260
课后习题全解	260
<b>第十八章 氢和稀有气体</b>	270
知识点归纳	270
典型例题与解题技巧	273
课后习题全解	273

<b>第十九章 铜副族和锌副族</b>	278
知识点归纳	278
典型例题与解题技巧	283
历年考研真题评析	285
课后习题全解	286
<b>第二十章 铬副族和锰副族</b>	293
知识点归纳	293
典型例题与解题技巧	296
历年考研真题评析	298
课后习题全解	299
<b>第二十一章 铁系元素和铂系元素</b>	305
知识点归纳	305
典型例题与解题技巧	308
历年考研真题评析	309
课后习题全解	310
<b>第二十二章 钛副族和钒副族</b>	316
知识点归纳	316
典型例题与解题技巧	319
历年考研真题评析	320
课后习题全解	320
<b>第二十三章 无机物性质规律讨论</b>	323
知识点归纳	323
典型例题与解题技巧	325
课后习题全解	326

# 第二章

---

# 化学基础知识

## 知识点归纳

### 一、气体

#### 1. 理想气体的状态方程

理想气体是人们以实际气体为根据抽象而成的气体模型。忽略气体分子的自身体积,将分子看成是有质量的几何点;假设分子间没有相互吸引,分子之间及分子与器壁之间发生的碰撞是完全弹性的,不造成动能损失。这种气体称为理想气体。

理想气体状态方程:  $pV=nRT$

在国际单位制中  $p$  用 Pa(帕斯卡),  $V$  用  $\text{m}^3$ (立方米),  $n$  用 mol(摩尔),  $T$  用 K(开尔文)为单位。此时  $R$  为  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

#### 2. 实际气体的状态方程

理想气体实际上是一种抽象的模型,因此实际气体的实验数据都偏离理想气体的状态方程。由 1873 Vander walls 引入修正气体方程。

理想气体的压强  $p$  与实际气体的压强  $p_{\text{实}}$  的关系为

$$p = p_{\text{实}} + a \left( \frac{n}{V} \right)^2$$

理想气体的体积  $V$  与实际气体的  $V_{\text{实}}$  的关系为

$$V = V_{\text{实}} - nb$$

范德华方程为

$$\left[ p_{\text{实}} + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] (V_{\text{实}} - nb) = nRT$$

其中  $a, b$  为气体的范德华常数。

对 1 mol 实际气体,即  $n=1$  时,上式变化成

$$\left( p_{\text{实}} + \frac{a}{V_{\text{实}}^2} \right) (V_{\text{实}} - b) = RT$$

式中  $V_m$  表示气体的摩尔体积。

气体的范德华常数  $a$  和  $b$  的值越大说明实际气体偏离理想气体的程度越大。

### 3. 混合气体的分压定律

混合气体：将两种或两种以上的气体混合在一起组成的体系。

混合气体的组分气体：指组成混合气体的每种气体。

混合气体的物质的量为  $n = \sum n_i$

第  $i$  种组分气体的摩尔分数  $x_i$  为  $x_i = \frac{n_i}{n}$

Dalton 分压定律表达式为  $p_{\text{总}} = \sum p_i$

分压定律的实质：混合气体中，组分气体是相互独立的。

分压定律的一个重要结论—组分气体的分压等于总压与该组分气体的摩尔分数之积。

即

$$p_i = p_{\text{总}} x_i$$

### 4. 气体扩散定律

气体扩散定律是指同温同压下气态物质的扩散速率与其密度的平方根成反比，即

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

其中  $u$  表示扩散速率， $\rho$  表示密度。

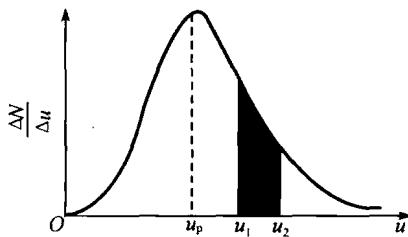
气体的扩散速率与其相对分子质量的关系，即

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{M_{r(B)}}{M_{r(A)}}}$$

### 5. 气体分子的速率分布和能量分布

#### (1) 气体分子的速率分布

英国物理学家 Maxwell(麦克斯韦)用概率论及数理统计力学的方法推出了计算气体分子运动速率分布公式。讨论了分子运动速率的分布，即速率极大和极小的分子都较少，而速率居中的分子较多。如下图所示：



其中  $\frac{\Delta N}{\Delta u}$  表示单位速率间隔内分子的数目， $u$  表示分子运动的速率。

$u_p$  为最概然速率，表示具有该速率的分子数目最多。

#### (2) 气体分子的能量分布

由于气体分子的能量与分子运动速率有关，因此有着与速率分布相类似的分布，也呈现两头小中间大的不对称峰形分布。

能量计算的近似公式为

$$f_{E_0} = \frac{N_i}{N} = e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

式中,  $E_0$  是某个特定的能量数值,  $\frac{N_i}{N}$  表示能量大于  $E_0$  的分子占所有分子的分数。

## 二、液体和溶液

### 1. 溶液浓度的表示方法

(1) 物质的量浓度 溶液中所含溶质 B 的物质的量除以溶液的体积, 称为 B 的物质的量浓度, 可简称为浓度, 用符号  $c_B$  表示。其单位为  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 也用  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 质量摩尔浓度 溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量称为 B 的质量摩尔浓度, 用符号  $b_B$  或  $m_B$  表示。其单位为  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 表达式为

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

式中,  $m_A$  为溶剂的质量。

(3) 质量分数 B 的质量与混合物的质量之比称为 B 物质的质量分数。质量分数用符号  $w$  表示, 即

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

对溶液而言,  $m_B$  代表溶质 B 的质量,  $m$  代表溶液的质量。

(4) 摩尔分数 溶液中溶质的物质的量  $n_{\text{质}}$  与溶液的总物质的量  $n_{\text{液}}$  之比叫做溶质的摩尔分数, 用符号  $x_{\text{质}}$  表示, 即

$$x_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{液}}} \quad \text{或} \quad x_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}}$$

同样, 可以定义溶剂的摩尔分数为

$$x_{\text{剂}} = \frac{n_{\text{剂}}}{n_{\text{液}}} \quad \text{或} \quad x_{\text{剂}} = \frac{n_{\text{剂}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}}$$

溶液中溶质和溶剂的摩尔分数之和等于 1, 即

$$x_{\text{质}} + x_{\text{剂}} = 1$$

对于稀溶液:

$$x_{\text{质}} = k'b$$

即稀溶液中, 溶质的摩尔分数与其质量摩尔浓度成正比。

### 2. 饱和蒸气压

#### (1) 纯溶剂的饱和蒸气压

① 凝聚: 当蒸气分子与液面撞击时, 则被捕获进入液体中, 这个过程为凝聚。

② 饱和蒸气: 当凝聚速度和蒸发速度相等时, 上方空间的蒸气密度不再改变。

即达到一种动态平衡, 此时蒸气称为饱和蒸气。

③ 饱和蒸气压, 饱和蒸气所产生的压强, 用  $p^*$  表示。

$p^*$  属于液体的性质, 与温度有关, 对于同一液体来说, 若温度高, 饱和蒸气压就大, 反之温度低, 饱和蒸气压低。

### (2) 溶液的饱和蒸气压

溶液的饱和蒸气压  $p$  小于纯溶剂的蒸气压  $p^*$ 。

拉乌尔定律指出, 难挥发非电解质的稀溶液的饱和蒸气压  $p$  与纯溶剂的饱和蒸气压  $p^*$  有如下关系:

$$p = p^* \cdot x_{\text{溶剂}}$$

其中,  $x_{\text{溶剂}}$  为溶剂摩尔分数。

### 3. 非电解质稀溶液的依数性

稀溶液的某些性质只和溶液中溶质的质点数有关, 这一性质称为依数性。主要包括以下几点:

#### (1) 蒸气压下降

拉乌尔定律也可以描述为

$$\Delta p = p^* \cdot x_{\text{质}} \quad \text{或} \quad \Delta p = p^* - p$$

式中:  $\Delta p$  —— 表示稀溶液饱和蒸气压的降低值, 即  $\Delta p = p^* - p$ ;

$x_{\text{质}}$  —— 溶质的摩尔分数;

$k$  —— 比例系数;

$b$  —— 质量摩尔浓度。

#### (2) 沸点升高和凝固点降低

① 沸点: 当液体的饱和蒸气压和外界大气压强相等时, 液体的气化将在其表面和内部同时发生, 称为液体的沸腾。此时的温度称为沸点。

② 凝固点: 液体凝固成固体(严格说是晶体)时的温度称为该液体的凝固点。

难挥发非电解质液溶液沸点, 升高( $\Delta T_b$ )和凝固点下降( $\Delta T_f$ )符合如下关系

$$\Delta T_b = k_b \cdot b$$

$$\Delta T_f = k_f \cdot b$$

式中,  $k_b$  为沸点升高常数,  $k_f$  为冰点降低常数, 且有  $\Delta T_b > 0$ ,  $\Delta T_f > 0$ 。

#### (3) 渗透压

1886 年荷兰物理学家 Van't Hoff(范特霍夫)指出, 稀溶液的渗透压与溶液浓度和温度有关系, 即

$$\Pi V = nRT \quad \text{或} \quad \Pi = cRT$$

式中,  $\Pi$  代表渗透压,  $V$  是溶液体积,  $n$  是溶质的物质的量,  $c$  是以  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  为单位的浓度,  $R$  是摩尔气体常数,  $T$  是热力学温度。

## 三、固体

### (1) 晶体: 指质点排列有规律的固体

### (2) 非晶体: 指质点的排列毫无规律

根据排列有序的质点性质, 可将晶体分为分子晶体, 离子晶体, 原子晶体和金属晶体。

分子晶体中有序排列的质点是分子; 离子晶体中有序排列的质点是正、负离子。

原子晶体中有序排列的质点是原子; 金属晶体中有序排列的质点是金属原子或金属离子。

### III 典型例题与解题技巧

**例 1** 制备  $5.00 \text{ dm}^3$   $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的氢溴酸, 问需要  $100 \text{ kPa}, 300 \text{ K}$  情况下的 HBr 气体体积为多少?

(解) 将题设中  $c=0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $V=5.00 \text{ dm}^3$  代入公式  $n=cv$  后, 求出 HBr 的物质的量:

$$\begin{aligned} n &= 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 5.00 \text{ dm}^3 \\ &= 2.50 \text{ mol} \end{aligned}$$

由理想气体的状态方程

$$pV=nRT$$

得

$$V=\frac{nRT}{p}$$

将  $T=300 \text{ K}$ ,  $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $p=100 \text{ kPa}$  和  $n=2.50 \text{ mol}$  代入, 求出

$$\begin{aligned} V &= \frac{2.50 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{100 \text{ kPa}} \\ &= 0.0624 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

**例 2** 在温度和压强相同时, 充满烧瓶的气体 A 为  $0.06 \text{ g}$ , 而充满相同容积的烧瓶的  $\text{O}_2$  为  $0.48 \text{ g}$ 。试求 A 气体的相对分子质量。若  $\text{O}_2$  从瓶中扩散出一半需要  $100 \text{ s}$  时间, 求 A 气体从瓶中扩散出一半需要的时间。

(解) 根据 Avogadro 定律, 当  $T, p$  一定时, 气体的体积与物质的量成正比, 即  $V \propto n$ , 由已知可知气体的体积相同, 故  $n_{\text{O}_2} = n_A$ , 即

$$\frac{0.48 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{0.06 \text{ g}}{M_A}$$

解得

$$M_A = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 A 气体的相对分子质量为 4。

根据气体扩散定律, 气体的扩散速度与其相对分子质量的平方根成反比, 即

$$\frac{u_A}{u_{\text{O}_2}} = \sqrt{\frac{M_r(\text{O}_2)}{M_r(A)}}$$

$$\frac{u_A}{u_{\text{O}_2}} = \sqrt{\frac{32}{4}} = 2.83$$

即 A 气体的扩散速度是氧气的 2.83 倍, 由已知可得 A 气体扩散用的时间为

$$\frac{100 \text{ s}}{2.83} = 35 \text{ s}$$

**例 3**  $313 \text{ K}$  时  $\text{CHCl}_3$  的饱和蒸气压为  $49.3 \text{ kPa}$ , 于此温度和  $98.6 \text{ kPa}$  的压强下, 将  $4.00 \text{ dm}^3$  空气缓缓通过  $\text{CHCl}_3$ , 使每个气泡都为  $\text{CHCl}_3$  饱和。求(1)通过  $\text{CHCl}_3$  后, 空气和  $\text{CHCl}_3$  混合气体的体积是多少? (2)被空气带走的  $\text{CHCl}_3$  的质量是多少?

**【分析】** 将题设的过程理解为一个  $p_1 = 98.6 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = 4.00 \text{ dm}^3$  的空气气泡缓缓通过  $\text{CHCl}_3$  液体, 气泡在被  $\text{CHCl}_3$  饱和的过程中体系的总压没变, 气泡的体积增大。通过  $\text{CHCl}_3$  后的气泡是个混合气体体系,  $V_{\text{总}}$  是其体积,  $p_{\text{总}} = 98.6 \text{ kPa}$ .  $\text{CHCl}_3$  的饱和蒸气压  $49.3 \text{ kPa}$  是混合气体中该组分的分压  $p_2$ , 设另一组分空气的分压为  $p_{\text{空}}$ 。

**解** (1) 由已知题意及分析可知

$$\begin{aligned} p_{\text{空}} &= p_{\text{总}} - p_2 \\ &= 98.6 \text{ kPa} - 49.3 \text{ kPa} \\ &= 49.3 \text{ kPa} \end{aligned}$$

对组分气体空气, 使用 Boyle 定律, 因为  $T, n$  不变,  $p_{\text{空}} V_{\text{总}} = p_1 V_1$ , 故

$$\begin{aligned} V_{\text{总}} &= \frac{p_1 V_1}{p_{\text{空}}} \\ &= \frac{98.6 \text{ kPa} \times 4.0 \text{ dm}^3}{49.3 \text{ kPa}} = 8 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

(2) 对组分气体  $\text{CHCl}_3$  使用理想气体状态方程  $p_2 V_{\text{总}} = nRT$ , 故混合气体中  $\text{CHCl}_3$  的物质的量为

$$n = \frac{p_2 V_{\text{总}}}{RT} = \frac{49.3 \text{ kPa} \times 8 \text{ dm}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \times 313 \text{ K}} = 0.152 \text{ mol}$$

故带走的  $\text{CHCl}_3$  的质量为

$$m = Mn = 119.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.152 \text{ mol} = 18.12 \text{ g}$$

**例 4** 将 10 g 葡萄糖和甘油分别溶于 100 g 水中, 问所得溶液的凝固点各为多少?

**解** 以葡萄糖水溶液为例进行计算。

依题意, 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  中溶解 10 g 葡萄糖, 按此比例 1 000 g  $\text{H}_2\text{O}$  中有 100 g 葡萄糖。

设溶液的质量摩尔浓度为  $b$ , 则

$$b = \frac{100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.556 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_f = k_f b$$

已知  $\text{H}_2\text{O}$  溶液的  $k_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 将其与  $b$  值代入公式中

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.556 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 1.034 \text{ K} \end{aligned}$$

由  $\Delta T_f$  (冰点降低值) 的定义式

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f$$

故

$$\begin{aligned} T_f &= T_f^0 - \Delta T_f \\ &= 273 \text{ K} - 1.034 \text{ K} \\ &= 271.97 \text{ K} \end{aligned}$$

同理对甘油有  $b = 1.087 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\Delta T_f = 2.022 \text{ K}$ ,  $T_f = 270.98 \text{ K}$ .

### 历年考研真题评析

**题 1** 合成氨原料气中氢气和氮气的体积比是 3:1, 除这两种气体外, 原料气中还含有其

他杂质气体 4% (体积分数), 原料气总压为  $1.52 \times 10^7 \text{ Pa}$ , 求氮、氢的分压。

**【分析】** 在温度一定, 总体积一定条件下, 混合气体中分压强比与体积比成正比例。

**解** 设原料气的总体积为  $V$ , 除去杂质气体后,  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  的总体积为

$$V - V \times 4\% = 0.96 V$$

根据已知条件,  $V_{\text{H}_2} : V_{\text{N}_2} = 3 : 1$  即氮气占总体积的  $\frac{1}{4}$ , 氢气占总体积的  $\frac{3}{4}$ ,  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  具有总压为

$$1.52 \times 10^7 \times 96\% = 1.46 \times 10^7 (\text{Pa})$$

$\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  分别具有的分压为

$$p_{\text{N}_2} = 1.46 \times 10^7 \times \frac{1}{4} = 3.65 \times 10^6 (\text{Pa})$$

$$p_{\text{H}_2} = 1.46 \times 10^7 \times \frac{3}{4} = 1.09 \times 10^7 (\text{Pa})$$

**题 2** 1 mol  $\text{CO}_2$  气体在 1.32 L 容器中的加热至 48°C, 分别用理想气体状态方程式和范德华方程计算气体的压强, (范德华常数  $a = 363756.8 \text{ Pa} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 4.28 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

**【分析】** 对比气体的理想状态和实际状态下的压强的变化, 范德华方程是对理想气体状态方程的校正。

**解** (1)按理想气体状态方程式计算, 得

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \times 8.314 \times 321}{1.32} = 2021813.6 (\text{Pa})$$

(2)按范德华方程式计算, 得

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{8314 \times 321}{1.32 - 0.0428} - \frac{363756.8}{(1.32)^2} = 1880798.6 (\text{Pa})$$

### 课后习题全解

**2.1** 正确理解“理想气体”概念。理想气体状态方程的应用条件是什么? 实际气体的 van der Waals 方程是怎样推导出来的?

**解** 理想气体是一种抽象的气体模型, 实际上是不存在的。它忽略了气体分子的自身体积, 将分子看成是有质量的几何点; 并假设分子间没有相互吸引, 分子之间及分子与器壁之间发生的碰撞是完全弹性的, 没有动能损失。这种气体称为理想气体。

理想气体状态方程  $pV=nRT$  的应用条件应是高温且低压。

wander Waals 方程的推导过程:

(1)压强项的修正

实际气体分子相互间的引力不容忽视, 所以实际气体分子碰撞器壁时所产生的压力要比理想气体所产生的压力小。若用  $p_{\text{内}}$  表示理想气体的压强  $p$  与实际气体的压强  $p_{\text{实}}$  的差, 则有

$$p = p_{\text{实}} + p_{\text{内}} \quad ①$$

$p_{\text{内}}$  是内层分子对碰撞器壁分子的吸引力造成的, 它和内部分子的密度成正比, 也和碰撞

器壁的外层分子的密度成正比,即

$$p_{\text{内}} \propto \left(\frac{n_{\text{外}}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{内}}}{V}\right)$$

而这两部分分子共处于同一容器中,密度一致,故

$$p_{\text{内}} \propto \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

令比例系数为  $a$ ,上式可以写成

$$p_{\text{内}} = a \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (2)$$

将②式代入①中,理想气体的压强  $p$  与实际气体的压强  $p_{\text{实}}$  的关系可以表示成

$$p = p_{\text{实}} + a \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (3)$$

## (2) 体积项的修正

实际气体自身的体积不容忽视,只有从实际气体的体积  $V_{\text{实}}$  中减去其分子自身的体积,才能得到相当于理想气体体积的自由空间。设气体分子的摩尔体积为  $b \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,对  $n$  mol 实际气体则有

$$V = V_{\text{实}} - nb \quad (4)$$

将③和④式代入理想气体状态方程  $pV = nRT$ ,即得范德华方程

$$\left[p_{\text{实}} + a \left(\frac{n}{V}\right)^2\right] (V_{\text{实}} - nb) = nRT$$

**2.2** 结合图 2-1 到图 2-4,正确理解气体分子的速率分布和能量分布的规律。

**解** 英国物理学家 Maxwell 对气体分子运动速率分布的研究结果表明,速率极大和速率极小的分子都较少,而速率居中的分子较多。

图 2-1 表明了这一结果。纵坐标  $\frac{\Delta N}{\Delta u}$  表示单位速率间隔内分子的数目;横坐标  $u$  代表分子的运动速率。曲线下覆盖的面积为分子的数目  $N$ ,阴影部分的面积为速率在  $u_1$  和  $u_2$  之间的气体分子的数目。从图中可以看出,速率大的分子数目少,速率小的分子数目也少,速率居中的分子数目较多。

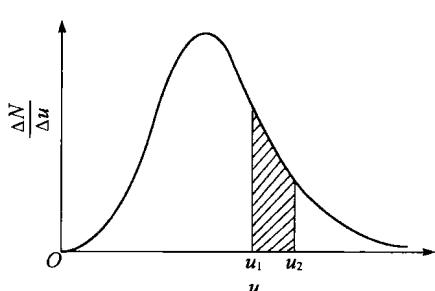


图 2-1 气体分子的速率分布

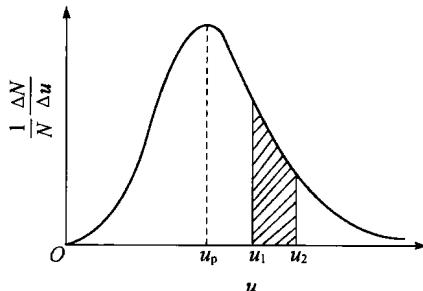


图 2-2 气体分子的速率分布最概然速率

图 2-1 的不足之处在于,面积代表的是一个绝对的数量  $N$ ,因而气体分子总数不同