

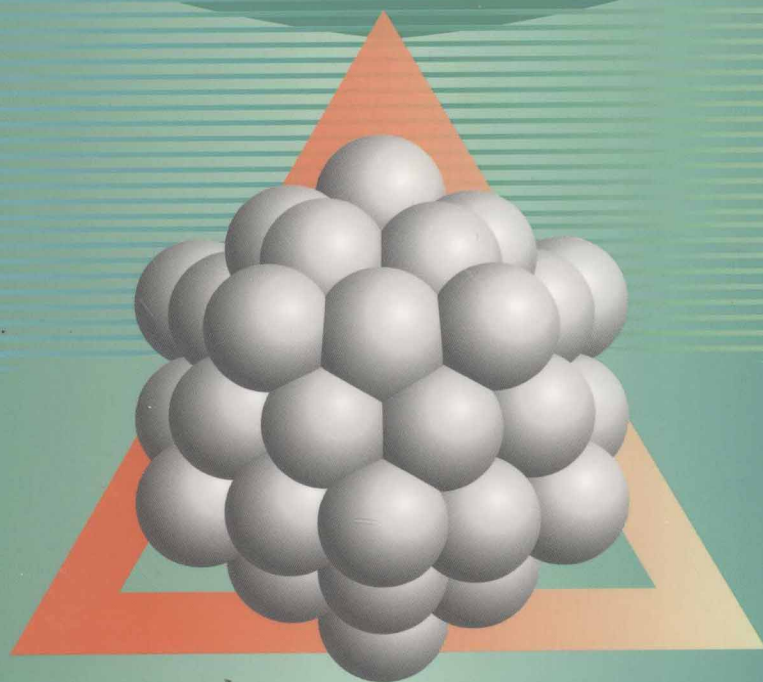


高等学校理工类课程学习辅导丛书

物理化学学习指导

配套天津大学物理化学教研室编
《物理化学》（简明版）

天津大学物理化学教研室
冯霞-陈丽-高正虹 编



 高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



高等学校理工类课程学习辅导丛书

物理化学学习指导

Wuli Huaxue Xuexi Zhidao

配套天津大学物理化学教研室编
《物理化学》(简明版)

天津大学物理化学教研室
冯霞 陈丽 高正虹 编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(简明版)的配套学习用书,共分为十章,各章安排与教材同步。全书注重基础,实用性强。各章内容均包括三部分:概念、主要公式及其适用条件,概念题和教材习题全解。本书可以帮助读者提炼重要知识点,辨析概念,熟悉公式及其应用条件。通过概念题和习题的演练,读者可以更好地掌握物理化学的概念和解题方法,巩固所学知识,拓展解题思路。

本书可供学时数较少的化学化工类和非化学化工类专业的学生学习使用,也可供相关专业研究生及工程技术人员参考,对教师教学也有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导 / 冯霞, 陈丽, 高正虹编. — 北京: 高等教育出版社, 2012.6

ISBN 978-7-04-035684-7

I. ①物… II. ①冯… ②陈… ③高… III. ①物理化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第089584号

策划编辑 付春江 责任编辑 李颖 封面设计 张申申 版式设计 马敬茹
插图绘制 尹莉 责任校对 刁丽丽 责任印制 刘思涵

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 煤炭工业出版社印刷厂
开本 787mm × 960mm 1/16
印张 16.25
字数 290千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版次 2012年6月第1版
印次 2012年6月第1次印刷
定价 22.50元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 35684-00

前 言

本书是天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(简明版)(高等教育出版社,2010年)的配套学习参考书。编写本书旨在帮助读者归纳、总结和深入理解物理化学基本概念和基本原理,培养严谨的科学思维,提高运用物理化学基本原理分析和解决实际问题的能力。

本书共分十章,各章均包括三部分内容:

第一部分为概念、主要公式及其适用条件。该部分汇总了教材中各章的主要概念及公式,特别是明确给出了各公式的适用条件,以帮助读者理清知识脉络,把握重点难点,夯实基础。第二部分为概念题。该部分通过一些有代表性的填空和选择题,从多个角度辨析概念,对教材重点和难点知识进行有针对性的训练。第三部分为教材习题全解。该部分对教材全部习题均进行了详细解答,部分习题还给出了多种解法,并提供了简明的解题思路、解题关键和结果分析讨论。尽管如此,也希望读者不要过分依赖此部分题解,应该尽量独立思考或者互相讨论来完成习题,以更好地理解 and 掌握有关知识。

作为天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(简明版)的配套学习参考书,本书的名词、术语、公式、符号等均与原教材保持一致,计算所涉及的基础数据,均取自原教材中相关数据表及附录。

全书共分十章,各章执笔人分别为冯霞(第五、六、七、八、十章),陈丽(第一、四、九章),高正虹(第二、三章)。全书由冯霞统稿。原教材编者对本书的编写提出了许多宝贵意见;编写过程中,各章执笔人还参考了近年出版的部分其他物理化学教材和习题集等(见本书参考书目),获益匪浅,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在疏漏甚至谬误之处,恳请广大读者和同行专家批评指正。

编 者

2011年8月于天津大学

目 录

第一章 气体的 pVT 性质	1
第 1 节 概念、主要公式及其适用条件	1
第 2 节 概念题	4
第 3 节 习题解答	7
第二章 热力学第一定律	17
第 1 节 概念、主要公式及其适用条件	17
第 2 节 概念题	19
第 3 节 习题解答	23
第三章 热力学第二定律	42
第 1 节 概念、主要公式及其适用条件	42
第 2 节 概念题	44
第 3 节 习题解答	49
第四章 多组分系统热力学	74
第 1 节 概念、主要公式及其适用条件	74
第 2 节 概念题	80
第 3 节 习题解答	83
第五章 化学平衡	95
第 1 节 概念、主要公式及其适用条件	95
第 2 节 概念题	98
第 3 节 习题解答	102
第六章 相平衡	127
第 1 节 概念、主要公式及其适用条件	127
第 2 节 概念题	128
第 3 节 习题解答	132
第七章 电化学	150
第 1 节 概念、主要公式及其适用条件	150
第 2 节 概念题	154
第 3 节 习题解答	160
第八章 界面现象	182
第 1 节 概念、主要公式及其适用条件	182

第 2 节 概念题	184
第 3 节 习题解答	188
第九章 化学动力学	198
第 1 节 概念、主要公式及其适用条件	198
第 2 节 概念题	203
第 3 节 习题解答	212
第十章 胶体化学	240
第 1 节 概念、主要公式及其适用条件	240
第 2 节 概念题	243
第 3 节 习题解答	246
参考书目	253

第一章 气体的 pVT 性质

第 1 节 概念、主要公式及其适用条件

1. 理想气体状态方程

$$pV = nRT = (m/M)RT$$

或

$$pV_m = p(V/n) = RT$$

式中, 压力 p , 体积 V , 温度 T 及物质的量 n 的单位分别为 Pa, m^3 , K 及 mol。气体的摩尔体积 V_m 的单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

此式适用于理想气体, 近似适用于低压下的真实气体。

2. 混合物

(1) 混合物的组成

摩尔分数:
$$y_B (\text{或 } x_B) = n_B/n = n_B / \sum_A n_A$$

式中, $\sum_A n_A$ 为混合物的总物质的量 n 。一般以 y 表示气体, 以 x 表示液体。

质量分数:
$$w_B = m_B/m = m_B / \sum_A m_A$$

式中, $\sum_A m_A$ 为混合物的总质量 m 。

体积分数:
$$\varphi_B = x_B V_{m,B}^* / \left(\sum_A x_A V_{m,A}^* \right) = V_B^* / \sum_A V_A^*$$

式中, $V_{m,B}^*$ 为一定 T, p 下纯物质 B 的摩尔体积。

(2) 混合物的平均摩尔质量 \bar{M}_{mix}

定义式:
$$\bar{M}_{\text{mix}} = m/n = \sum_B m_B / \sum_B n_B$$

导出式:
$$\bar{M}_{\text{mix}} = \sum_B y_B M_B$$

定义式适用于任意混合物, 导出式适用于任意的混合物。

(3) 理想气体混合物状态方程

$$pV = nRT = \left(\sum_B n_B \right) RT \quad \text{或} \quad pV = \frac{m}{M_{\text{mix}}} RT$$

3. 分压力、道尔顿定律

$$\text{分压力 } p_B: \quad p_B = y_B p$$

该式适用于任意气体混合物。

$$\text{道尔顿定律:} \quad p = \sum_B p_B, \quad p_B = n_B RT / V$$

即混合气体的总压力 p 等于各组分单独存在于混合气体的温度 T 和体积 V 条件下产生的分压力 p_B 之和。该式适用于理想气体混合物。对理想气体混合物而言, p_B 为气体 B 在相同温度 T 下单独占有总体积 V 时所具有的压力。

对理想气体混合物有

$$y_B = n_B / n = p_B / p$$

4. 分体积、阿马加定律

分体积 V_B^* : 气体 B 在与混合气体相同的温度 T , 压力 p 下单独存在时所占有的体积。

$$\text{阿马加定律:} \quad V = \sum_B V_B^*, \quad V_B^* = n_B RT / p$$

即混合气体的总体积 V 等于各纯组分在与混合气体相同的温度 T 和总压 p 条件下所占有的分体积 V_B^* 之和。该式适用于理想气体混合物。

对理想气体混合物有

$$y_B = n_B / n = V_B^* / V$$

5. 波义尔温度 T_B

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$$

在 T_B 下, 当压力趋于零时, $pV_m - p$ 等温线的斜率为零。波义尔温度一般为气体临界温度的 2~2.5 倍。

6. 真实气体状态方程

(1) 范德华(van der Waals)方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad \text{或} \quad \left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

式中, 范德华常数 a, b 均与温度、气体种类有关, 其单位分别为 $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该方程适用于中等压力范围内真实气体的 pVT 的计算。

(2) 维里方程

$$pV_m = RT(1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots)$$

或

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} + \frac{D'}{V_m^3} + \dots\right)$$

式中, B, C, D, \dots 及 B', C', D', \dots 分别称为第二、第三、第四、……维里系数, 它们皆与温度、气体种类有关。其中第二、第三维里系数分别反映了二分子间、三分子间的相互作用对气体 pVT 关系的影响。

该方程适用的最高压力为 $1 \sim 2$ MPa, 不适用于高压气体的 pVT 计算。

7. 压缩因子 Z

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

Z 的量纲为 1。任意条件下实际气体的 Z 可通过普遍化压缩因子图获得, 但只适于近似计算。

意义: $Z = \frac{V_m(\text{真实})}{V_m(\text{理想})}$, 其大小反映了真实气体比理想气体压缩的难易程度。

$Z > 1$ 说明真实气体比理想气体难于压缩; $Z < 1$ 说明真实气体比理想气体容易压缩。

8. 临界参数

$T_c, p_c, V_{m,c}$ 的统称。其中,

临界温度 T_c : 气体能够液化所允许的最高温度;

临界压力 p_c : T_c 时的饱和蒸气压, 是 T_c 下使气体液化的最低压力;

临界摩尔体积 $V_{m,c}$: T_c, p_c 下的摩尔体积。

9. 对应状态原理

定义: $p_r = \frac{p}{p_c}, V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}}, T_r = \frac{T}{T_c}$, 称 p_r 为对比压力; V_r 为对比体积; T_r 为对比温度。三者统称为气体的对比参数。

对应状态: 若几种不同气体具有相同的对比参数, 则称它们处于相同的对应状态。

对应状态原理: 当不同气体有任意两个对比参数相等时, 则第三个对比参数也将(大致)相等。

第2节 概念题

1.2.1 填空题

1. 温度为 400 K, 体积为 2 m^3 的容器中装有 2 mol 的理想气体 A 和 8 mol 的理想气体 B, 则该混合气体中 B 的分压力 $p_B = (\quad)$ kPa。

2. 在 300 K, 100 kPa 下, 某理想气体的密度 $\rho = 80.8275 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。则该气体的摩尔质量 $M = (\quad)$ 。

3. 恒温 100 °C 下, 在一带有活塞的气缸中装有 3.5 mol 的水蒸气 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 当缓慢地压缩到压力 $p = (\quad)$ kPa 时才可能有水滴 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 出现。

4. 恒温下的理想气体, 其摩尔体积随压力的变化率 $(\partial V_m / \partial p)_T = (\quad)$ 。

5. 理想气体的微观特征是 (\quad) 。

6. 在临界状态下, 任何真实气体的宏观特征为 (\quad) 。

7. 在 n, T 一定的条件下, 任何种类的气体当压力趋于零时均满足 $\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = (\quad)$ 。

8. 实际气体的压缩因子定义为 $Z = (\quad)$ 。当实际气体的 $Z > 1$ 时, 说明该气体比理想气体 (\quad) , Z 与处在临界点时的压缩因子 Z_c 的比值 $Z/Z_c = (\quad)$ 。

9. 实际气体 A 的温度为 T , 临界温度为 T_c 。当 $T (\quad) T_c$ 时, 该气体可通过加压被液化, 该气体的对比温度 $T_r = (\quad)$ 。

1.2.2 单项选择题

1. 在任意 T, p 下, 理想气体的压缩因子 $Z (\quad)$ 。

(a) > 1 ; (b) < 1 ; (c) $\equiv 1$; (d) 无一定变化规律。

2. 在一定的 T, p 下, 某真实气体的 $V_{m, \text{实际}}$ 大于理想气体的 $V_{m, \text{理想}}$, 则该气体的压缩因子 $Z (\quad)$ 。

(a) > 1 ; (b) < 1 ; (c) $= 1$; (d) 无法判断。

3. 在以下临界点的描述中, 错误的是 (\quad) 。

(a) $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0$;

(b) 临界参数是 $p_c, V_{m,c}, T_c$ 的统称;

(c) 在 $p_c, V_{m,c}, T_c$ 三个参数中, 临界摩尔体积最容易测定;

(d) 在临界点处, 液体与气体的密度相同、摩尔体积相同。

4. 已知 H_2 的临界温度 $t_c = -239.9 \text{ }^\circ\text{C}$, 临界压力 $p_c = 1.297 \times 10^3 \text{ kPa}$ 。有

一氢气钢瓶,在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时瓶中 H_2 的压力为 $12.16 \times 10^3\text{ kPa}$,则 H_2 一定是()。

- (a) 气态; (b) 液态;
(c) 气-液两相平衡; (d) 无法确定其状态。

5. 在温度恒定为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、体积为 2.0 dm^3 的容器中有 0.035 mol 的水蒸气 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。若向上述容器中再加入 0.025 mol 的液态水 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,则容器中的 H_2O 必然是()。

- (a) 液态; (b) 气态;
(c) 气-液两相平衡; (d) 无法确定其相态。

6. 真实气体在()的条件下,其行为与理想气体相近。

- (a) 高温高压; (b) 低温低压; (c) 低温高压; (d) 高温低压。

7. 当真实气体的 T 与其波义尔温度 T_B 为

(1) $T < T_B$ 时, $\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_T$ ();

(2) $T = T_B$ 时, $\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_T$ ();

(3) $T > T_B$ 时, $\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_T$ ()。

- (a) > 0 ; (b) < 0 ; (c) $= 0$; (d) 无法判断。

概念题答案

1.2.1 填空题

1. 13.302

$$p_B = n_B RT/V = (8 \times 8.314 \times 400/2)\text{ Pa} = 13.302\text{ kPa}$$

或

$$p_B = p y_B = [(n_A + n_B)RT/V] y_B \\ = [(8+2) \times 8.314 \times 400/2]\text{ Pa} \times 0.8 = 13.302\text{ kPa}$$

2. $2.016 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$pV = nRT = (m/M)RT = (\rho V/M)RT$$

$$M = \rho RT/p$$

$$= 80.8275 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\text{ K} / (100 \times 10^3\text{ Pa}) \\ = 2.016 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 101.325

因为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时水的饱和蒸气压为 101.325 kPa ,故当压缩至 $p = 101.325\text{ kPa}$ 时才会有水滴 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 出现。

4. $-RT/p^2$

理想气体满足理想气体状态方程, $pV_m = RT$, 所以

$$p(\partial V_m / \partial p)_T + V_m = 0, \text{ 即 } (\partial V_m / \partial p)_T = -V_m / p = -RT/p^2$$

5. 理想气体的分子间无作用力; 分子本身不占有体积

6. 气相、液相不分

7. nRT

8. pV_m/RT ; 难压缩; $p_r V_r / T_r$

9. $<, T/T_c$

1.2.2 单项选择题

1. (c)

因为理想气体在任意条件下均满足理想气体状态方程 $pV_m = RT$, 由定义式 $Z = pV_m/RT$ 知, 在任意温度、压力下 $Z \equiv 1$ 。

2. (a)

由压缩因子 Z 的定义知: $Z = V_m(\text{真实})/V_m(\text{理想}) > 1$ 。

3. (c)

三个临界参数中, 临界摩尔体积比临界温度、临界压力难于测定。

4. (a)

因为 H_2 的临界温度远低于 -50°C , 所以 H_2 必为气态, 不可能有液态存在。

5. (b)

容器内 H_2O 的物质的量: $n(H_2O) = (0.035 + 0.025) \text{ mol} = 0.060 \text{ mol}$

假定 H_2O 呈气态, 此时系统压力

$$\begin{aligned} p &= nRT/V \\ &= (0.060 \times 8.314 \times 373.15 / 2.0) \text{ kPa} \\ &= 93.07 \text{ kPa} < 101.325 \text{ kPa} \end{aligned}$$

故 H_2O 必为气态。

6. (d)

理想气体可看作是真实气体在压力趋于零时的极限情况。一般情况下可将较高温、较低压力下的气体视为理想气体处理。

7. (1) (b); (2) (c); (3) (a)

由教材(p11)图 1.4.2 $pV_m - p$ 示意图可知, 当

$$T < T_B \text{ 时, } \lim_{p \rightarrow 0} [\partial(pV_m) / \partial p]_T < 0; T = T_B \text{ 时, } \lim_{p \rightarrow 0} [\partial(pV_m) / \partial p]_T = 0;$$

$$T > T_B \text{ 时, } \lim_{p \rightarrow 0} [\partial(pV_m) / \partial p]_T > 0.$$

第3节 习题解答

1.1 物质的体膨胀系数 α_V 与等温压缩率 κ_T 的定义如下:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

试导出理想气体的 α_V, κ_T 与压力、温度的关系。

解: 根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ 知, $V = \frac{nRT}{p}$

上式分别在恒压下对 T 微分和恒温下对 p 微分可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

所以
$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}; \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$

1.2 0°C 、 101.325 kPa 的条件常称为气体的标准状况, 试求甲烷在标准状况下的密度。

解: 将甲烷视为理想气体, 其摩尔质量 $M = 16.042 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = \rho \frac{RT}{M}$$

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \left(\frac{101.325 \times 10^3 \times 16.042 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} \right) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 0.716 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

1.3 一抽成真空的球形容器, 质量为 25.0000 g 。充以 4°C 的水之后, 总质量为 125.0000 g 。若改充以 25°C 、 13.33 kPa 的某碳氢化合物气体, 则总质量为 25.0163 g 。试估算该气体的摩尔质量。水的密度按 $1\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 计算。

解: 球形容器的体积为

$$V = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \left(\frac{125.0000 - 25.0000}{1} \right) \text{ cm}^3 = 100 \text{ cm}^3 = 10^{-4} \text{ m}^3$$

碳氢化合物气体的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \left[\frac{13.33 \times 10^3 \times 10^{-4}}{8.314 \times (273.15 + 25)} \right] \text{ mol} = 5.38 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

氯乙烯的摩尔质量为

$$M = \frac{m}{n} = \left(\frac{25.0163 - 25.0000}{5.38 \times 10^{-4}} \right) \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 30.30 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.4 两个容积均为 V 的玻璃球泡之间用细管连接, 泡内密封着标准状况下的空气。若将其中的一个球加热到 100°C , 另一个球维持 0°C , 忽略连接细管中气体体积, 试求该容器内空气的压力。

解: 由题给条件知: (1) 系统物质总量恒定; (2) 两球中压力维持相同。

标准状况: $p_1 = 101.325 \text{kPa}$, $T_1 = 273.15 \text{K}$

由质量守恒知: $n = \frac{2p_1V}{RT_1} = n_1 + n_2 = \frac{p_2V}{RT_2} + \frac{p_2V}{RT_1}$

所以 $p_2 = 2p_1 / \left(1 + \frac{T_1}{T_2} \right) = 2 \times 101.325 \text{kPa} / \left(1 + \frac{273.15 \text{K}}{373.15 \text{K}} \right) = 117.0 \text{kPa}$

1.5 0°C 时氯甲烷 (CH_3Cl) 气体的密度 ρ 随压力 p 的变化如下:

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.3074	1.5263	1.1401	0.75713	0.56660

试作 $\frac{\rho}{p} - p$ 图, 用外推法求 CH_3Cl 的相对分子质量。

解: 对于理想气体, 有

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = \rho \frac{RT}{M}$$

所以

$$M = \frac{\rho RT}{p}$$

对于真实气体, 在一定温度下, 压力越低其行为越接近理想气体。只有当压力趋于零时上述关系才成立, 可表示为

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho RT}{p} \right) = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{p} \right) = M$$

0°C 时不同压力下的 $\frac{\rho}{p}$ 列表如下:

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\frac{\rho}{p}/(10^{-3} \text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1})$	22.772	22.595	22.504	22.417	22.368

以 $\frac{\rho}{p}$ 对 p 作图可得一直线, 如图 1.1 所示。

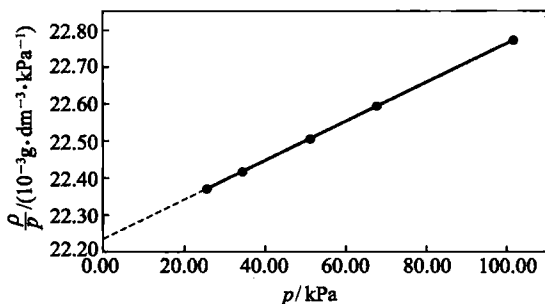


图 1.1

由图中直线外推至 $p=0$ 时可得

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\rho}{p} \right) / (10^{-3} \text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}) \right] = \text{截距} = 22.237$$

即当 p 趋于 0 时, $\frac{\rho}{p} = 22.237 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1} = 22.237 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad M &= RT \frac{\rho}{p} = (8.314 \times 273.15 \times 22.237 \times 10^{-3}) \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 50.50 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

故 CH_3Cl 的相对分子质量:

$$M_r = M / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 50.50$$

1.6 今有 20°C 的乙烷-丁烷混合气体, 充入一抽成真空的 200cm^3 容器中, 直至压力达到 101.325kPa , 测得容器中混合气体的质量为 0.3897g 。试求该混合气体中两种组分的摩尔分数及分压力。

解: 设乙烷(A)和丁烷(B)均为理想气体, 则两种气体的总物质的量:

$$n = \frac{pV}{RT} = \left[\frac{101.325 \times 10^3 \times 200 \times 10^{-6}}{8.314 \times (273.15 + 20)} \right] \text{mol} = 8.315 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$M_A = 30.07 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M_B = 58.12 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{则} \quad \begin{cases} n_A + n_B = n \\ n_A M_A + n_B M_B = m \end{cases}$$

$$\text{即} \quad \begin{cases} n_A + n_B = 8.315 \times 10^{-3} \text{mol} \\ n_A \times 30.07 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} + n_B \times 58.12 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.3897 \text{g} \end{cases}$$

由上式解得 $n_A = 3.335 \times 10^{-3} \text{mol}$, $n_B = 4.980 \times 10^{-3} \text{mol}$
所以

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{3.335 \times 10^{-3}}{3.335 \times 10^{-3} + 4.980 \times 10^{-3}} = 0.4011$$

$$y_B = 1 - y_A = 1 - 0.4011 = 0.5989$$

$$p_A = y_A p = (0.4011 \times 101.325) \text{ kPa} = 40.64 \text{ kPa}$$

$$p_B = p - p_A = (101.325 - 40.64) \text{ kPa} = 60.685 \text{ kPa}$$

1.7 如图所示,一带隔板的容器中,两侧分别有同温度、不同压力的 H_2 与 N_2 , $p(\text{H}_2) = 20 \text{ kPa}$, $p(\text{N}_2) = 10 \text{ kPa}$,二者均可视为理想气体。

H_2 3dm^3	N_2 1dm^3
$p(\text{H}_2)$ T	$p(\text{N}_2)$ T

(1) 保持容器内温度恒定,抽去隔板,且隔板本身的体积可忽略不计,试计算两种气体混合后的压力;

(2) 计算混合气体中 H_2 和 N_2 的分压力;

(3) 计算混合气体中 H_2 和 N_2 的分体积。

解:(1) 等温混合前

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2)}{RT}, \quad n(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)V^*(\text{N}_2)}{RT}$$

等温混合后

$$\begin{aligned} p' &= \frac{n_{\text{总}} RT}{V_{\text{总}}} = \frac{[n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)]RT}{V^*(\text{H}_2) + V^*(\text{N}_2)} = \frac{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)V^*(\text{N}_2)}{V^*(\text{H}_2) + V^*(\text{N}_2)} \\ &= \left(\frac{3 \times 20 + 1 \times 10}{4} \right) \text{ kPa} = 17.5 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(2) 混合后的分压力

$$\begin{aligned} p'(\text{H}_2) &= p y(\text{H}_2) = p \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} = p \frac{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)V^*(\text{N}_2)} \\ &= \left(17.5 \times \frac{3 \times 20}{3 \times 20 + 1 \times 10} \right) \text{ kPa} = 15.0 \text{ kPa} \\ p'(\text{N}_2) &= p - p'(\text{H}_2) = (17.5 - 15.0) \text{ kPa} = 2.5 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(3) 混合后的分体积

$$\begin{aligned} V(\text{H}_2) &= y(\text{H}_2)V = \left(\frac{3 \times 20}{3 \times 20 + 1 \times 10} \times 4 \right) \text{ dm}^3 = 3.43 \text{ dm}^3 \\ V(\text{N}_2) &= V - V(\text{H}_2) = (4 - 3.43) \text{ dm}^3 = 0.57 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

1.8 氯乙烯、氯化氢及乙烯构成的混合气体中,各组分的摩尔分数分别为 0.89, 0.09 及 0.02。在恒定压力 101.325 kPa 下,用水吸收掉其中的氯化氢气体后所得的混合气体中增加了分压力为 2.670 kPa 的水蒸气。试求洗涤后混合气体中氯乙烯和乙烯的分压力。

解:以 A, B, C 和 D 分别代表氯乙烯、乙烯、氯化氢和水蒸气。

洗涤后混合气体的总压力 $p = 101.325$ kPa, 水蒸气的分压力 $p_D = 2.670$ kPa, 则

$$p_A + p_B = p - p_D = (101.325 - 2.670) \text{ kPa} = 98.655 \text{ kPa}$$

吸收氯化氢后混合干气体中 A 的摩尔分数为

$$y'_A = n_A / (n_A + n_B) = y_A / (y_A + y_B) = 0.89 / (0.89 + 0.02) = 0.89 / 0.91$$

$$p_A = (p - p_D) y'_A = 98.655 \text{ kPa} \times \frac{0.89}{0.91} = 96.487 \text{ kPa}$$

$$p_B = p - (p_A + p_D) = 101.325 \text{ kPa} - (96.487 + 2.670) \text{ kPa} = 2.168 \text{ kPa}$$

1.9 室温下一高压釜内有常压的空气,为确保实验安全进行需采用同样温度的纯氮进行置换,步骤如下:向釜内通氮气直到 4 倍于空气的压力,然后将釜内混合气体排出直至恢复常压。重复三次。求釜内最后排气至常压时,该空气中氧的摩尔分数。设空气中氧、氮摩尔分数之比为 1:4。

解:分析如下,每次通氮气后再排气至常压力 p , 混合气体中各组分的摩尔分数会发生变化。设第一次充氮气前,系统中氧的摩尔分数为 $y(\text{O}_2)$; 充氮气后,系统中氧的摩尔分数为 $y_1(\text{O}_2)$, 重复上面的过程至第 n 次充氮气后系统中氧的摩尔分数为 $y_n(\text{O}_2)$, 则

$$\begin{aligned} y_1(\text{O}_2) &= \frac{p_1(\text{O}_2)}{p_{\text{总}}} = \frac{p_{\text{空}} y(\text{O}_2)}{4 p_{\text{空}}} = \frac{y(\text{O}_2)}{4} \\ y_2(\text{O}_2) &= \frac{p_2(\text{O}_2)}{p_{\text{总}}} = \frac{p_{\text{空}} y_1(\text{O}_2)}{4 p_{\text{空}}} = \frac{y(\text{O}_2)}{4^2} \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ y_n(\text{O}_2) &= \frac{p_n(\text{O}_2)}{p_{\text{总}}} = \frac{p_{\text{空}} y_{n-1}(\text{O}_2)}{4 p_{\text{空}}} = \frac{y(\text{O}_2)}{4^n} \end{aligned}$$

因此 $y_3(\text{O}_2) = y(\text{O}_2) / 4^3 = 0.2 / 4^3 = 3.13 \times 10^{-3}$

1.10 25 °C 时饱和了水蒸气的湿乙炔气体(即该混合气体中水蒸气分压力为同温度下水的饱和蒸气压)总压力为 138.7 kPa, 于恒定总压力下冷却到 10 °C, 使部分水蒸气凝结为水。试求每摩尔干乙炔气在该冷却过程中凝结出水的物质的量。已知 25 °C 及 10 °C 时水的饱和蒸气压分别为 3.17 kPa 及 1.23 kPa。