



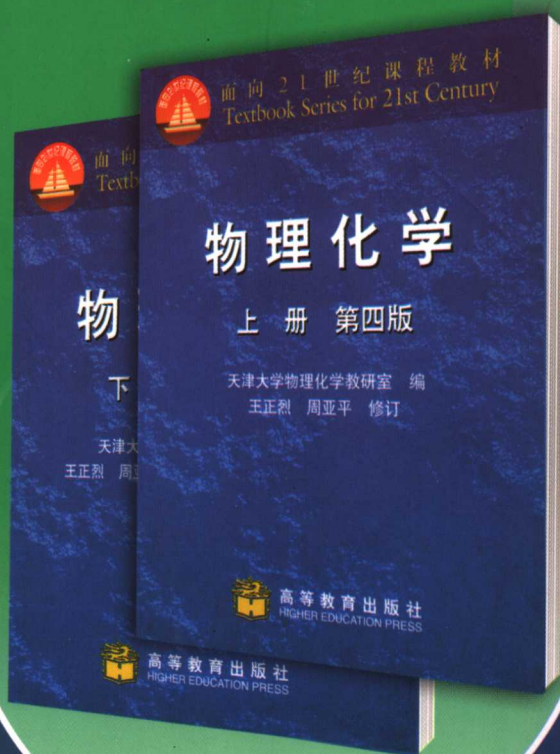
高等学校优秀教材辅导丛书

GAO DENG XUE XIAO YOU XIU JIAO CAI FU DAO CONG SHU

主编 桑希勤 马淑清

物理化学

知识要点与习题解析



哈尔滨工程大学出版社

064-44

37

高等学校优秀教材辅导丛书

物理化学 知识要点与习题解析

(配天津大学物理化学教研室第四版教材·高教版)

主 编 桑希勤 马淑清

主 审 李茹民

哈尔滨工程大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学知识要点与习题解析/桑希勤,马淑清主编.
哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2005
ISBN 7-81073-705-8

I.物… II.①桑…②马… III.物理化学-高等
学校-自学参考资料 IV.O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 060754 号

内 容 简 介

本书以天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版)教材为依据,针对教材的特点,章节安排与教材一致,每章包括:知识要点、书后习题解析、同步训练题、同步训练题答案等四部分内容。

本书可使学习物理化学课程的学生熟练解题的方法,巩固所学的知识及开拓视野,也可供教师参考。

哈尔滨工程大学出版社出版发行
哈尔滨市东大直街 124 号
发行部电话:(0451)82519328 邮编:150001
新华书店经销
肇东粮食印刷厂印刷

*

开本 787mm×960mm 1/16 印张 19.25 字数 357 千字

2005 年 8 月第 1 版 2006 年 1 月第 2 次印刷

印数:3 001—6 000 册

定价:24.00 元



P r e f a c e

前言

“物理化学”是化学化工类各专业的重要理论基础课,也是众多专业招收研究生的必考科目。学好物理化学的一个重要途径就是要演算大量的习题,通过演算习题,可以加深对概念的理解和对公式的灵活运用。一道好的习题往往是前人科研探索和研究的结晶,通过解题,可以培养独立分析问题、解决问题的能力。

本书是以天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版)教材为依据(高等教育出版社,2001年出版)编写的辅助教材。本书的目的是:帮助学生理解物理化学的基本原理和基本概念,培养学生的科学思维能力,并帮助学生逐渐提高应用基础知识来分析解决实际问题的能力。

本书的内容包括:教材各章的主要公式及其适用条件,以及教材中全部习题解答,还选编了一部分同步训练题,并附有答案。

本书中的名词、术语以及公式、符号均完全与天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版)教材一致,所使用的基础数据亦皆取自该教材后的附录。

全书共分十二章,由桑希勤、马淑清主编,哈尔滨工程大学李茹民主审。

由于编者水平有限,书中难免存在不当甚至错误之处,敬请各位同仁和读者不吝赐教与指正。

编 者

2005年5月

第1章 气体的 pVT 关系	1
知识要点	1
1.1 内容概要	1
1.2 基本要求	1
1.3 主要公式	2
书后习题解析	4
同步训练题	14
同步训练题答案	16
第2章 热力学第一定律	18
知识要点	18
2.1 内容概要	18
2.2 基本要求	19
2.3 主要公式	19
书后习题解析	21
同步训练题	46
同步训练题答案	49
第3章 热力学第二定律	52
知识要点	52
3.1 内容概要	52
3.2 基本要求	52
3.3 主要公式	53
书后习题解析	54
同步训练题	90
同步训练题答案	91
第4章 多组分系统热力学	95
知识要点	95
4.1 内容概要	95
4.2 基本要求	96
4.3 主要公式	96

书后习题解析	100
同步训练题	112
同步训练题答案	115
第5章 化学平衡	118
知识要点	118
5.1 内容概要	118
5.2 基本要求	118
5.3 主要公式	119
书后习题解析	120
同步训练题	141
同步训练题答案	143
第6章 相平衡	147
知识要点	147
6.1 内容概要	147
6.2 基本要求	147
6.3 主要公式	148
书后习题解析	148
同步训练题	168
同步训练题答案	171
第7章 电化学	177
知识要点	177
7.1 内容概要	177
7.2 基本要求	177
7.3 主要公式	178
书后习题解析	179
同步训练题	203
同步训练题答案	205
第8章 量子力学基础	207
知识要点	207

8.1 内容概要	207
8.2 基本要求	207
8.3 主要公式	208
书后习题解析	209
第9章 统计热力学初步	212
知识要点	212
9.1 内容概要	212
9.2 基本要求	212
9.3 主要公式	213
书后习题解析	214
第10章 界面现象	218
知识要点	218
10.1 内容概要	218
10.2 基本要求	218
10.3 主要公式	219
书后习题解析	220
同步训练题	232
同步训练题答案	234
第11章 化学动力学	236
知识要点	236
11.1 内容概要	236
11.2 基本要求	236
11.3 主要公式	237
书后习题解析	239
同步训练题	282
同步训练题答案	286
第12章 胶体化学	289
知识要点	289
12.1 内容概要	289

C o n t e n t s

12.2 基本要求	289
12.3 主要公式	290
书后习题解析	291
同步训练题	298
同步训练题答案	299

第 1 章 气体的 pVT 关系



1.1 内容概要

本章内容概要如图 1-1 所示。

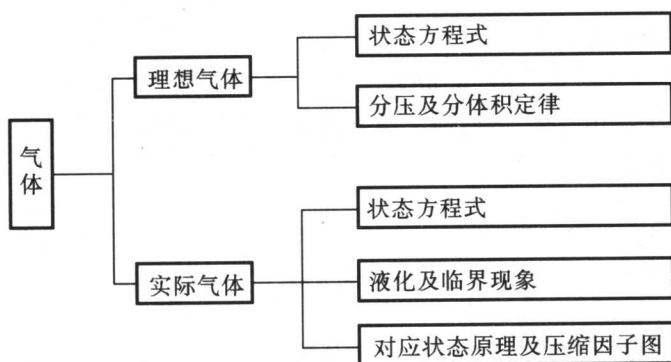


图 1-1 内容概要

1.2 基本要求

1.2.1 熟练掌握

学习时要熟练掌握以下内容：

1. 理想气体状态方程、摩尔气体常数 R 的数值和单位；

2. 气体混合物中某组分的分压定义、理想气体混合物中某组分的分压定义及计算;

3. 饱和蒸气压的概念及影响因素。

1.2.2 正确理解

要正确理解: 理想气体的微观模型; 气体混合物中某组分的分体积的概念, 阿马加分体积定律; 气体混合物的摩尔质量; 实际气体与理想气体的偏差, 范德华方程的形式及公式中各项的意义; 压缩因子、临界参数、对比参数的定义; 对应状态原理及其普遍化压缩因子图的应用。

1.2.3 一般了解

维里方程及其他形式的方程只作一般了解即可。

1.3 主要公式

1. 理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = RT$$

此式适用于理想气体, 近似地适用于低压下的真实气体。

2. 气体混合物

(1) 组成

物质 B 的摩尔分数定义为 $y_B (\text{或 } x_B) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{\sum_A n_A}$

式中, y_B 为气体摩尔分数; x_B 为液体摩尔分数。

物质 B 的质量分数定义为 $w_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_B}{\sum_A m_A}$

物质 B 的体积分数定义为 $\varphi_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{y_B V_{m,B}^*}{\sum_A y_A V_{m,A}^*}$

(2) 混合物摩尔质量

混合物的摩尔质量定义为 $M_{\text{mix}} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_B y_B M_B = \frac{m}{n} = \frac{\sum_B m_B}{\sum_B n_B}$

其中 m, n 分别表示混合物的总质量和总物质的量。

上述各式适用于任意气体的混合物。

$$(3) y_B = \frac{n_B}{n} = \frac{p_B}{p} = \frac{V_B^*}{V}, \text{此式只适用于理想气体。}$$

3. 道尔顿定律

$$p_B \stackrel{\text{def}}{=} y_B p, p = \sum_B p_B$$

此式适用于任意气体。

对于理想气体混合物中任意组分
$$p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

4. 阿马加分体积定律

$$V_B^* = \frac{n_B RT}{p}, \quad V = \sum_B V_B^*$$

上式严格讲只适用于理想气体,对于低压下真实气体只能做近似计算使用。

5. 范德华方程

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

式中, a, b 为范德华常数。压力修正项 a/V_m^2 又称为内压力,说明分子间相互吸引力的影响反比于 V_m^2 ,也就是反比于分子间距离 r 的六次方。一般说来,分子间引力越大,则 a 值越大。 a 的单位是 $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ 。常数 b 为体积修正项,表示每摩尔真实气体因分子本身占有体积而使分子自由活动空间减小的数值。 b 的单位是 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。范德华认为,常数 a, b 只与气体种类有关,与温度条件无关。此式适用于最高压力为几个兆帕的中压范围内实际气体 p, V, n, T 的相互计算。

6. 维里方程

它有两种形式

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

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \cdots)$$

此式适用于最高压力为 $1 \sim 2 \text{ MPa}$ 的中压范围,高压下不能应用。

7. 压缩因子

压缩因子的定义为

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



1.1 物质的体膨胀系数 α_V 与等温压缩率 κ_T (压缩系数) 的定义如下:

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

试推导出理想气体的 α_V, κ_T 与压力、温度的关系。

证明 由上述数学定义式可知, 物质的体膨胀系数 α_V 的物理意义是: 每单位体积的物质, 在一定压力条件下, 温度每升高一度所引起系统体积 V 的增量, 单位为 K^{-1} ; 物质的等温压缩率 κ_T 的物理意义是: 每单位体积的物质, 在恒温条件下, 每增加单位压力所引起系统体积增量的负值, 单位为 Pa^{-1} 。

对于理想气体

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

由上式可知在定压条件下, V 对 T 的偏导数为

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

在恒温条件下, V 对 p 的偏导数为

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{nRT}{p^2}$$

代入定义式则有

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{p}{nRT} \frac{nR}{p} = T^{-1}$$

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{-p}{nRT} \left(- \frac{nRT}{p^2} \right) = p^{-1}$$

证毕。

1.2 气柜内储存有 121.6 kPa, 27 °C 的氯乙烯 (C_2H_3Cl) 气体 300 m³, 若以每小时 90 kg 的流量输往使用车间, 试问储存的气体能用多少小时?

解 因为原题并没有指明使用车间所需气体的最低压力, 所以假设气柜内气体可全部送往车间使用。

C_2H_3Cl 的摩尔质量为 $M(C_2H_3Cl) = 62.499 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$n_{\text{总}} = \frac{pV}{RT} = \frac{121.6 \times 10^3 \text{ Pa} \times 300 \text{ m}^3}{8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300.15 \text{ K}} = 14\,616.86 \text{ mol}$$

使用的时间为

$$t = \frac{n_{\text{总}} M(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})}{90 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}} = \frac{14\,616.86 \text{ mol} \times 62.499 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{90 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}} = 10.15 \text{ h}$$

1.3 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 已知: 甲烷的摩尔质量 $M(\text{CH}_4) = 0.016\,04 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 101.325 \text{ kPa}$ 。因为 $pV = nRT$, 设质量为 $m \text{ kg}$, 则

$$pV = \left(\frac{m}{M(\text{CH}_4)} \right) RT$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M(\text{CH}_4)p}{RT} = \frac{0.016\,04 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 101\,325 \text{ Pa}}{8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}} = 0.716 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

1.4 一抽成真空的球形容器, 质量为 25.000 0 g。充以 4 °C 的水之后, 总质量为 125.000 0 g。若改充以 25 °C, 13.33 kPa 的某碳氢化合物气体, 则总质量为 25.016 3 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 依题意, 容器的体积

$$V = \frac{(125.000\,0 - 25.000\,0) \text{ g}}{1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 100.000\,0 \text{ cm}^3 = 0.000\,1 \text{ m}^3$$

给定条件下气体的质量 $m = (25.016\,3 - 25.000\,0) \text{ g} = 0.016\,3 \text{ g}$, 因为

$$pV = \left(\frac{m}{M(\text{g})} \right) RT$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } M(\text{g}) &= \frac{mRT}{pV} = \frac{8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \times 0.016\,3 \text{ g}}{13\,330 \text{ Pa} \times 0.000\,1 \text{ m}^3} \\ &= 30.31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.5 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。若将其中一个球加热到 100 °C, 另一个球则维持 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 系统的始末状态如图 1-2 所示。



图 1-2

图中 STP 代表 0 °C, 101.325 kPa 的标准状况。因系统内空气的物质的量在加热前后不变, 故

$$n = \frac{2p_1 V}{RT_1} = \frac{p_2 V}{RT_1} + \frac{p_2 V}{RT_2}$$

整理可得

$$p_2 = \frac{2p_1 T_2}{T_2 + T_1}$$

其中 $p_1 = 101.325 \text{ kPa}$, $T_1 = 273.15 \text{ K}$, $T_2 = 373.15 \text{ K}$, 代入上式得

$$p_2 = \frac{2 \times 101.325 \text{ kPa} \times 373.15 \text{ K}}{373.15 \text{ K} + 273.15 \text{ K}} = 117.0 \text{ kPa}$$

1.6 0°C 时氯甲烷(CH_3Cl)气体的密度 ρ 随压力的变化如表 1-1 所示。试作 $\frac{\rho}{p} - p$ 图, 用外推法求氯甲烷的相对分子质量。

表 1-1

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.307 4	1.526 3	1.140 1	0.757 13	0.566 60

解 当气体符合理想气体的行为时, $p = \frac{mRT}{VM}$, 所以 $M = \frac{RT\rho}{p}$ 。对于实际气体, 只有当压力 p 趋近于零时上述关系才成立, 即 $M = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{p} \right) RT$ 。

由题所给数据计算出在不同压力下的 $\frac{\rho}{p}$ 值, 列于表 1-2。

表 1-2

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.307 4	1.526 3	1.140 1	0.757 13	0.566 60
$\frac{\rho}{p}/(\times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1})$	22.772	22.595	22.504	22.417	22.368

以 $\frac{\rho}{p} - p$ 作图, 如图 1-3 所示, 可得一直线, 将其外推到 $p = 0$ 时, 可得截距 = 22.237, 说明当 p 趋近于零时

$$\frac{\rho}{p} = 22.237 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1} = 22.237 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

所以

$$M = \frac{RT\rho}{p} = 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K} \times 22.237 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$= 50.5 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{因 } M = 10^{-3} M_r \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ 故 } M_r = \frac{M}{10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{50.5 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} =$$

50.5。

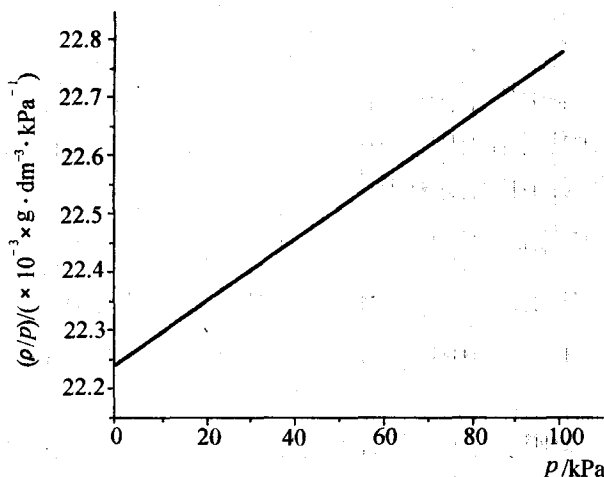


图 1-3

1.7 今有 20 °C 的乙烷 - 丁烷混合气体, 充入一抽成真空的 200 cm³ 容器中, 直至压力达 101.325 kPa, 测得容器中混合气体的质量为 0.389 7 g。试求该混合气体中两种组分的摩尔分数及分压力。

解 已知 $T = 293.15 \text{ K}$, $V = 2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, $p = 101.325 \text{ kPa}$, $m = 0.389 7 \text{ g} = 3.897 \times 10^{-4} \text{ kg}$, $M(\text{乙烷}) = 30.069 04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{丁烷}) = 58.122 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由 $pV = nRT$, 求混合气体的总的物质的量 $n_{\text{总}}$, 即

$$n_{\text{总}} = \frac{pV}{RT} = \frac{101\,325 \text{ Pa} \times 2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3}{8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}} = 0.008\,314 \text{ mol}$$

混合气体的平均摩尔质量为

$$\bar{M} = \frac{mRT}{pV} = \left(\frac{0.389\,7 \times 8.315 \times 293.15}{101\,325 \times 2.0 \times 10^{-4}} \right) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 46.874 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而

$$n_{\text{总}} = n(\text{乙烷}) + n(\text{丁烷})$$

$$m = n(\text{乙烷})M(\text{乙烷}) + n(\text{丁烷})M(\text{丁烷})$$

$$n(\text{乙烷}) = n_{\text{总}} - n(\text{丁烷}) = 0.008\,314 - n(\text{丁烷})$$

将有关数据代入上式得

$$0.3897 \text{ g} = 30.06904n(\text{乙烷}) + 58.1222n(\text{丁烷})$$

$$0.3897 \text{ g} = 30.06904 \times 0.008314 - 30.06904n(\text{丁烷}) + 58.1222n(\text{丁烷})$$

$$n(\text{丁烷}) = 0.004980 \text{ mol}$$

$$y(\text{丁烷}) = \frac{0.004980}{0.008314} = 0.59899, \quad y(\text{乙烷}) = 1 - 0.59899 = 0.401$$

各组分的分压为

$$p(\text{丁烷}) = p \cdot y(\text{丁烷}) = 101.325 \text{ kPa} \times 0.59899 = 60.69 \text{ kPa}$$

$$p(\text{乙烷}) = p \cdot y(\text{乙烷}) = 101.325 \text{ kPa} \times 0.401 = 40.63 \text{ kPa}$$

1.8 试证明理想混合气体中任一组分 B 的分压 p_B 与该组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下的压力相等。

证明 对于理想混合气体有 $pV = (\sum_B n_B)RT$, 而 B 的摩尔分数 $y_B = n_B / \sum_B n_B$ 且分压的定义式 $p_B = y_B p$, 将后两式代入第一式可得 $p_B = n_B RT / V$, 即理想混合气体中任一组分 B 的分压 p_B 与该组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下的压力相等。

1.9 在图 1-4 所示的一带隔板的容器中, 两侧分别有同温度同压力的氢气与氮气, 二者均可视为理想气体。

H ₂	3 dm ³	N ₂	1 dm ³
p	T	p	T

图 1-4

(1) 保持容器内温度恒定时抽去隔板, 且隔板本身的体积可忽略不计, 试求两种气体混合后的压力; (2) 隔板抽去前后, H₂ 及 N₂ 的摩尔体积是否相同? (3) 隔板抽去后, 混合气体中 H₂ 与 N₂ 的分压之比以及它们的分体积各为若干?

解 (1) 由于 T, p 不改变, 所以气体混合后总压为 p 。

(2) 相同。根据 $pV = nRT, V_m = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$ 知, 若 T, p 不改变, V_m 也不变。

(3) 因为混合后 T, p 不改变, 气体的总的物质的量为 $3 + 1 = 4$, 所以其摩尔分数分别为 $y(\text{H}_2) = 3/4, y(\text{N}_2) = 1/4$ 。

设 $p_{\text{总}} = p$, 则分压为

$$p(\text{H}_2) = p \times y(\text{H}_2) = p \times \frac{3}{4}, \quad p(\text{N}_2) = p \times y(\text{N}_2) = p \times \frac{1}{4}$$

H_2 与 N_2 的分压之比为 $p(H_2) : p(N_2) = \frac{3}{4} : \frac{1}{4} = 3 : 1$ 。

由 $V_i = \frac{n_i RT}{p}$ 和 $V_{\text{总}} = \frac{n RT}{p}$ 得体积分数为 $\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n} = y_i$, 所以分体积为

$$V(H_2) = 3 \text{ dm}^3, \quad V(N_2) = 1 \text{ dm}^3$$

1.10 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。于恒定压力 101.325 kPa 条件下, 用水吸收掉其中的氯化氢, 所得混合气体中增加了分压力为 2.670 kPa 的水蒸气。试求洗涤后的混合气体中 C_2H_3Cl 及 C_2H_4 的分压力。

解 洗涤后混合气体中所含水蒸气的分压力为 $p(H_2O) = 2.670 \text{ kPa}$, 总压为 $p_{\text{总}} = 101.325 \text{ kPa}$, 则

$$\begin{aligned} p(C_2H_3Cl) &= \frac{[p_{\text{总}} - p(H_2O)] \times y(C_2H_3Cl)}{y(C_2H_3Cl) + y(C_2H_2)} \\ &= \frac{(101.325 - 2.670) \text{ kPa} \times 0.89}{0.91} = 96.487 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$p(C_2H_4) = \frac{[p_{\text{总}} - p(H_2O)] \times 0.02}{0.91} = \frac{(101.325 - 2.670) \text{ kPa} \times 0.02}{0.91} = 2.168 \text{ kPa}$$

1.11 室温下一高压釜内有常压的空气。为进行实验时确保安全, 采用同样温度的纯氮进行置换, 步骤如下: 向釜内通氮直到 4 倍于空气的压力, 尔后将釜内混合气体排出直至恢复常压。重复三次。求釜内最后排气至恢复常压时其中气体含氧的摩尔分数。设空气中氧、氮摩尔分数之比为 1 : 4。

解 在一定温度下, 在每次通入氮气前后釜内氧气的分压不变, 每次排气前后釜内氧气的组成不变。设在置换之前釜内原有空气的压力为 p_0 , $p_0(O_2) = 0.2p_0$, 每次通入氮气后, 釜内混合气体的总压力 $p = 4p_0$ 。

第一次置换后

$$y_1(O_2) = \frac{y_0(O_2)p_0}{p} = \frac{y_0(O_2)p_0}{4p_0}, \quad p_1(O_2) = p_0 y_1(O_2)$$

第二次置换后

$$y_2(O_2) = \frac{y_1(O_2)}{p} = \frac{p_0 y_1(O_2)}{4p_0} = y_0(O_2) \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^2$$

第三次置换后

$$y_3(O_2) = y_0(O_2) \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^3 = 0.2 \times \left(\frac{1}{4} \right)^3 = 0.3125\%$$

由上述推导可知, 经 n 次置换后, 釜内气体中氧气的摩尔分数为