

高等学校经典教材“三点”丛书

物理化学

天大·第五版

重点 难点 考点 辅导与精析

梁燕萍 马红竹 编

西北工业大学出版社

. 013045565

064-42

37

高等学校经典教材“三点”丛书

物 理 化 学

(天大·第五版)

重点 难点 考点 辅导与精析

梁燕萍 马红竹 编



064-42

37

西北工业大学出版社



北航

C1653860

013042289

【内容简介】 全书共十二章,内容分别为气体的 pVT 关系、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、量子力学基础、统计热力学初步、界面现象、化学动力学和胶体化学。各章均分为四个部分:重点及知识点辅导与精析、难点及典型例题辅导与精析、考点及考研真题辅导与精析、课后习题解答。附录中给出了六套硕士研究生入学考试的试题。

本书可供高等院校化学或化工专业本科生学习“物理化学”课程和准备参加硕士研究生入学考试的学生参考,也可供从事物理化学教学的教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学重点·难点·考点辅导与精析/梁燕萍,马红竹编. —西安:西北工业大学出版社, 2013.3

(高等学校经典教材“三点”丛书)

ISBN 978-7-5612-3632-1

I. ①物… II. ①梁… ②马… 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(2013)第 049116 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西兴平报社印刷厂

开 本:787 mm×1 096 mm 1/16

印 张:23

字 数:716 千字

版 次:2013 年 3 月第 1 版 2013 年 3 月第 1 次印刷

定 价:45.00 元

前言

本书是以普通高等教育“十一五”国家级规划教材《物理化学》第五版(天津大学物理化学教研室编,高等教育出版社,2009年)为基础,同时参考了国内多所院校的物理化学教材、教学参考书以及考研试题编写而成的。编写本书的目的在于帮助读者归纳、总结、深入理解物理化学的基本概念和基本原理,提高运用基本原理分析和解决实际问题的能力;帮助考生在较短的时间内掌握物理化学课程的精髓及有关内容,进行有效复习和备考。

本书共分12章,各章均包括四部分内容:

第一部分是重点及知识点辅导与精析。该部分简明扼要地汇总了教材各章的主要概念及公式,目的是帮助读者复习,抓住重点。第二部分为难点及典型例题辅导与精析。该部分选编了具有一定代表性、综合性、启发性的例题,进行这类题目的练习能够起到深入理解概念、灵活运用公式的作用。第三部分为考点及考研真题辅导与精析。该部分给出了若干条考试重点,供考生备考时参考,同时还提供了多所高校近年来的考研真题及详细解答,以便帮助读者自我考查对相关内容的掌握情况。第四部分为课后习题解答。该部分对《物理化学》教材全部习题均进行了详细解答。此部分内容不仅可帮助读者检验学习结果,而且还可全面深入地理解物理化学的主要内容。附录中还给出了国内六所大学硕士研究生入学考试的试题。

参加本书编写的有西安电子科技大学梁燕萍(第1~7章,10~12章),陕西师范大学马红竹(第8~9章)。全书由梁燕萍统稿。

在本书编写过程中,参考了许多物理化学教材和教学参考书以及各高校的研究生入学试题,在此谨向有关书籍的作者、研究生入学试题的命题者表示深深的谢意。

限于水平,书中不妥之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编者

2012年9月

目 录

第 1 章 气体的 pVT 关系	1
1.1 重点及知识点辅导与精析	1
1.2 难点及典型例题辅导与精析	3
1.3 考点及考研真题辅导与精析	7
1.4 课后习题解答	8
第 2 章 热力学第一定律	17
2.1 重点及知识点辅导与精析	17
2.2 难点及典型例题辅导与精析	23
2.3 考点及考研真题辅导与精析	30
2.4 课后习题解答	33
第 3 章 热力学第二定律	50
3.1 重点及知识点辅导与精析	50
3.2 难点及典型例题辅导与精析	55
3.3 考点及考研真题辅导与精析	62
3.4 课后习题解答	65
第 4 章 多组分系统热力学	89
4.1 重点及知识点辅导与精析	89
4.2 难点及典型例题辅导与精析	94
4.3 考点及考研真题辅导与精析	99
4.4 课后习题解答	102
第 5 章 化学平衡	113
5.1 重点及知识点辅导与精析	113
5.2 难点及典型例题辅导与精析	117
5.3 考点及考研真题辅导与精析	126
5.4 课后习题解答	132
第 6 章 相平衡	148
6.1 重点及知识点辅导与精析	148
6.2 难点及典型例题辅导与精析	155

6.3 考点及考研真题辅导与精析	162
6.4 课后习题解答	166
第7章 电化学	181
7.1 重点及知识点辅导与精析	181
7.2 难点及典型例题辅导与精析	186
7.3 考点及考研真题辅导与精析	195
7.4 课后习题解答	201
第8章 量子力学基础	218
8.1 重点及知识点辅导与精析	218
8.2 难点及典型例题辅导与精析	224
8.3 考点及考研真题辅导与精析	225
8.4 课后习题解答	226
第9章 统计热力学初步	230
9.1 重点及知识点辅导与精析	230
9.2 难点及典型例题辅导与精析	236
9.3 考点及考研真题辅导与精析	239
9.4 课后习题解答	241
第10章 界面现象	252
10.1 重点及知识点辅导与精析	252
10.2 难点及典型例题辅导与精析	256
10.3 考点及考研真题辅导与精析	261
10.4 课后习题解答	264
第11章 化学动力学	272
11.1 重点及知识点辅导与精析	272
11.2 难点及典型例题辅导与精析	282
11.3 考点及考研真题辅导与精析	292
11.4 课后习题解答	299
第12章 胶体化学	331
12.1 重点及知识点辅导与精析	331
12.2 难点及典型例题辅导与精析	334
12.3 考点及考研真题辅导与精析	337
12.4 课后习题解答	339
附录 试题集锦	344
参考文献	362

气体的 pVT 关系

1.1 重点及知识点辅导与精析

1.1.1 理想气体

1. 定义

任何温度、压力下符合理想气体状态方程的气体都称为理想气体。

2. 理想气体状态方程

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

3. 理想气体的微观特征

- (1) 气体分子之间无相互作用力；
- (2) 气体分子本身不占有体积。

4. 摩尔气体常数 R 的确定

采用外推法。即测量某真实气体在一定 T 下, 不同 p 时的 V_m , 然后将 pV_m 对 p 作图, 外推到 $p \rightarrow 0$ 处, 求出所对应的 pV_m 值, 进而计算 R 值。

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV_m)_T}{T} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

5. 理想气体混合物

(1) 混合物组成的表示方法。

1) 摩尔分数 x 或 y :

$$x_B (\text{或 } y_B) = \frac{n_B}{\sum_A n_A}, \quad \sum_B x_B = 1 \text{ 或 } \sum_B y_B = 1$$

本书对气体混合物的摩尔分数用 y 表示, 液体混合物的摩尔分数用 x 表示, 以便区分。

2) 质量分数 w_B :

$$w_B = \frac{m_B}{\sum_A m_A}, \quad \sum_B w_B = 1$$

3) 体积分数 φ_B :

$$\varphi_B = \frac{V_B^*}{\sum_{\Lambda} V_{\Lambda}^*} = \frac{n_B V_{m,B}^*}{\sum_{\Lambda} n_{\Lambda} V_{m,\Lambda}^*}$$

其中, $V_{m,B}^*$ 表示在一定温度、压力下, 纯物质 B 的摩尔体积。

(2) 理想气体混合物状态方程。

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

式中, p 及 V 为混合物的总压及总体积; n 为混合物中总的物质的量; m 为混合物的总质量; M_{mix} 为混合物的平均摩尔质量, $M_{\text{mix}} = \frac{\sum_B m_B}{\sum_B n_B} = \sum_B y_B M_B$ 。

(3) 分压与分体积。

1) 分压力定义。每种气体对总压的贡献即为该气体的分压力。

$$p_B = py_B$$

2) 分体积定义。纯气体 B 在混合气体的温度及总压条件下所占的体积, 符号为 V_B^* 。

3) 道尔顿定律。混合气体的总压等于气体中各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生分压力 p_B 的总和。

$$p = \sum_B p_B, \quad p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

4) 阿马加定律。混合气体的总体积等于气体中各组分单独存在于混合气体的温度、压力条件下产生的分体积 V_B^* 之和。

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

道尔顿定律和阿马加定律适用于理想气体混合物或近似适用于低压实际气体。

1.1.2 真实气体

1. 范德华状态方程

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

式中, a, b 为范德华常数, 可视为只与气体性质有关, 常用单位分别为 $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ 和 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 a 表示 1 mol 气体在占有单位体积时, 由于分子间相互作用而引起的压力减小量; b 表示 1 mol 实际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。式中其他参数意义同前。范德华状态方程适用于压力不超过几个兆帕的中压气体。

2. 维里方程

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

或

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

维里方程的重要性在于, 用统计力学可以解释它的系数的物理意义。第二维里系数 B, B' 反映了两个气体分子间的相互作用对气体 p, V, T 关系的影响。第三维里系数 C, C' 反映了三分子间的相互作用对气体 p, V, T 关系的影响。因此, 由宏观 p, V, T 性质测定拟合得出的维里系数, 可与微观上分子间作用力联系起来。

3. 液体饱和蒸气压和临界状态

(1) 饱和蒸气压。一定温度下,纯液体与其本身蒸气达到平衡时气相的压力。

(2) 临界参数。临界温度、临界压力、临界摩尔体积统称为临界参数。

临界温度:气体加压液化所允许的最高温度称为临界温度,符号为 T_c 。

临界压力:临界温度 T_c 时的饱和蒸气压称为临界压力,符号为 p_c 。

临界摩尔体积:在临界温度、临界压力下的体积称为临界摩尔体积,符号为 $V_{m,c}$ 。

(3) 临界状态的特征。物质处于临界温度、临界压力下的状态称为临界状态。

1) 临界温度下饱和液体与饱和蒸气的摩尔体积相同,气、液间无区别;

2) 临界点 c 处等温线的一阶、二阶偏导数为零。即

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

1.1.3 对应状态原理及普遍化压缩因子图

1. 对比温度 T_r 、对比压力 p_r 和对比体积 V_r

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}}$$

对比温度、对比压力、对比体积统称对比状态参数。

2. 对应状态原理

当不同气体有两个对比参数相同时,第三个对比参数也将(大致)相同,这就是对应状态原理。

3. 压缩因子 Z

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

压缩因子 Z 的大小反映了实际气体与理想气体的差异。理想气体的 $Z = 1$ 。

4. 普遍化压缩因子图

Z 与 T_r, p_r 之间的关系图称为普遍化压缩因子图。用该图解题的三种情况如下:

(1) 已知 p, T , 求 Z 和 V_m 。由 p_r, T_r 在图上查得 Z , 即可算出 V_m 。

(2) 已知 T, V_m , 求 Z 和 p 。需在压缩因子图上作辅助直线 $Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_m}{RT} p_r$, 它与 T_r 线交点对应的 Z

和 p_r 即为所求值。

(3) 已知 p, V_m , 求 Z 和 T 。先绘出 $Z = \frac{pV_m}{RT_c} \times \frac{1}{T_r}$ 曲线, 在压缩因子图上查得 $p_r = p/p_c$ 时, $Z = f(T_r)$

的关系, 并绘出曲线, 由两曲线交点, 可求出 Z 和 T_r 。

1.2 难点及典型例题辅导与精析

1. 在 373.15 K 下 10 m^3 的带活塞容器中有水蒸气、空气的混合气体, 总压为 101 325 Pa, 相对湿度为 50%。恒温下推动活塞压缩混合气体。求体积压缩到 2 m^3 时, 容器中气体的总压力及空气、水蒸气和凝结水的物质的量。

解 当温度为 373.15 K 时,水的饱和蒸气压为 101 325 Pa。

所以容器中水蒸气的初始分压力为

$$p(\text{水}) = (101\,325 \times 0.5) \text{ Pa} = 50\,662.5 \text{ Pa}$$

空气初始分压力为

$$p(\text{空}) = p(\text{总}) - p(\text{水}) = 50\,662.5 \text{ Pa}$$

压缩到 2 m³ 时空气的分压力为

$$p'(\text{空}) = 50\,662.5 \text{ Pa} \times \frac{10 \text{ m}^3}{2 \text{ m}^3} = 253\,312.5 \text{ Pa}$$

如果不考虑水的液化, $p'(\text{水}) = 50\,662.5 \text{ Pa} \times \frac{10 \text{ m}^3}{2 \text{ m}^3} = 253\,312.5 \text{ Pa}$

此时水的分压已经大于其饱和蒸气压,所以会有部分水凝结。平衡后水的分压力为 $p''(\text{水}) = 101\,325 \text{ Pa}$ 。

压缩后气体总压力为

$$p'(\text{总}) = p'(\text{空}) + p''(\text{水}) = 354\,638 \text{ Pa}$$

容器中空气物质的量为

$$n(\text{空}) = \frac{p(\text{空})V}{RT} = \left(\frac{50\,662.5 \times 10}{8.314 \times 373.15} \right) \text{ mol} = 163.3 \text{ mol}$$

压缩前混合气体中水蒸气的量为

$$n(\text{水}) = \frac{p(\text{水})V}{RT} = \left(\frac{50\,662.5 \times 10}{8.314 \times 373.15} \right) \text{ mol} = 163.3 \text{ mol}$$

压缩后混合气体中水蒸气的量为

$$n'(\text{水}) = \frac{p''(\text{水})V'}{RT} = \left(\frac{101\,325 \times 2}{8.314 \times 373.15} \right) \text{ mol} = 65.3 \text{ mol}$$

凝结水的物质的量为

$$n(\text{凝结水}) = n(\text{水}) - n'(\text{水}) = (163.3 - 65.3) \text{ mol} = 98.0 \text{ mol}$$

2. 热气球是指利用气体火焰加热的一个既轻又牢固的容器,下部有一个敞开吊篮,使气球内的温度保持恒定,并且比气球外的空气温度高 15 K。假定环境温度为 298 K,气压为 $p^\ominus$ 。空气中含 N₂ 80%, O₂ 20% (摩尔分数),若欲使该气球能吊起 2 个人,设人和吊篮总质量为 250 kg,并能在空中飞行,则该气球的容积应为多少? 设空气为理想气体。

解 空气的平均摩尔质量为

$$M(\text{空}) = y(\text{N}_2)M(\text{N}_2) + y(\text{O}_2)M(\text{O}_2) = (0.8 \times 28 \times 10^{-3} + 0.2 \times 32 \times 10^{-3}) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 28.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

气球内空气的质量为

$$m(\text{球}) = \frac{M(\text{空})pV(\text{球})}{RT(\text{球})} = \frac{28.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 101\,325 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}} V(\text{球}) = 1.121 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times V(\text{球})$$

被气球所排开的周围空气的质量为

$$m(\text{空}) = \frac{M(\text{空})pV(\text{球})}{RT(\text{空})} = \frac{28.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 101\,325 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} V(\text{球}) = 1.178 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times V(\text{球})$$

欲使热气球能在空中平衡且能飞行,气球、人和吊篮的质量之和等于被排开的空气的质量,即

$$m(\text{球}) + m(\text{吊篮} + \text{人}) = m(\text{空})$$

所以

$$1.121 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times V(\text{球}) + 250 \text{ kg} = 1.178 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times V(\text{球})$$

解得 $V(\text{球}) = 4\,386 \text{ m}^3$ 。

3. 如图 1.1 所示,一带隔板的容器内,两侧分别有同温、同压的氢气与氮气,两者均可视为理想气体。

H_2	$3dm^3$	N_2	$1dm^3$
p	T	p	T

图 1.1

(1) 当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) 隔板抽取前、后, H_2 与 N_2 的摩尔体积是否相同?

(3) 隔板抽取后,混合气体中 H_2 与 N_2 的分压力之比,以及它们的分体积各为若干?

解 (1) 已知氢气和氮气均为同温同压下的理想气体,则

$$\frac{n(H_2)}{n(N_2)} = \frac{V(H_2)}{V(N_2)} = \frac{3}{1}$$

混合前气体的压力为

$$p_1 = \frac{n(N_2)RT}{V(N_2)} = \frac{n(H_2)RT}{V(H_2)}$$

混合后气体的总压力为

$$p_2 = \frac{[n(N_2) + n(H_2)]RT}{V(N_2) + V(H_2)} = \frac{4n(N_2)RT}{4V(N_2)} = \frac{n(N_2)RT}{V(N_2)}$$

即两种气体混合后压力不变。

(2) 隔板抽取前:

$$V_m(H_2) = \frac{V(H_2)}{n(H_2)} = \frac{RT}{p}, V_m(N_2) = \frac{V(N_2)}{n(N_2)} = \frac{RT}{p}$$

隔板抽取后:

$$V(H_2) = y(H_2)V = \frac{3}{4}V, V_m(H_2) = \frac{V(H_2)}{n(H_2)} = \frac{1}{4}V$$

$$V(N_2) = y(N_2)V = \frac{1}{4}V, V_m(N_2) = \frac{V(N_2)}{n(N_2)} = \frac{1}{4}V$$

隔板抽取前、后, H_2 与 N_2 的摩尔体积相同。

(3) 由于

$$y(H_2) = \frac{3}{4}, y(N_2) = \frac{1}{4}$$

所以

$$\frac{p(H_2)}{p(N_2)} = \frac{y(H_2)p}{y(N_2)p} = 3$$

所以,混合气体中 H_2 的分体积为

$$V(H_2) = y(H_2)V = \frac{3}{4}V = \left(\frac{3}{4} \times 4\right) dm^3 = 3 dm^3$$

N_2 的分体积为

$$V(N_2) = y(N_2)V = \frac{1}{4}V = \left(\frac{1}{4} \times 4\right) dm^3 = 1 dm^3$$

4. 分别用理想气体状态方程和普遍化压缩因子图计算 1 mol NH_3 在温度为 473 K、体积为 $0.311 \times 10^{-3} m^3$ 时的压力,其中, NH_3 的 $T_c = 405.5 K$, $p_c = 112.8 \times 10^5 Pa$ 。

解 (1) 用理想气体状态方程:

$$p = \frac{nRT}{V} = \left(\frac{1 \times 8.314 \times 473}{0.311 \times 10^{-3}}\right) Pa = 12.6 \times 10^6 Pa$$

(2) 用普遍化压缩因子图:

由于

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{473}{405.5} = 1.166$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_r p_c V_m}{RT} = \left(\frac{112.8 \times 10^5 \times 0.311 \times 10^{-3}}{8.314 \times 473} \right) p_r = 0.892 p_r$$

在普遍化压缩因子图上作 $Z = 0.892 p_r$ 的直线,它与 $T = 1.166$ 的 $Z-p_r$ 曲线交点对应的 $p_r = 0.90$, 故

$$p = p_r p_c = (0.9 \times 112.8 \times 10^5) \text{ Pa} = 10.2 \times 10^6 \text{ Pa}$$

5. 填空题

- (1) 将液体的饱和蒸气压与外压相等时的温度称为()。
- (2) 水在 298 K 下的饱和蒸气压为 3.17 kPa,湿度表显示空气的相对湿度为 50%,那么空气中水蒸气的分压为()。
- (3) 如图 1.2 所示隔板两侧,若装有同温不同种类的理想气体 A 和 B,保持容器温度恒定,抽去隔板并达到平衡后气体的总压力为();A 气体的分体积为();B 气体的分体积为()。

A	B
60 dm ³	40 dm ³
200 kPa	100 kPa

图 1.2

- (4) 理想气体的压缩因子 $Z = ()$; 2 mol, 200 K, 3.282 dm³, 1.00 MPa 的 N₂ 压缩因子 $Z' = ()$ 。
- (5) 临界点处的 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = ()$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = ()$ 。
- (6) 在恒定 100℃ 下,用 101.325 kPa 的压力对汽缸内的饱和水蒸气进行压缩,当汽缸内的容积减至原来的 1/2 时,缸内水蒸气的压力为()。
- (7) 合成氨生产的原料中,若氮气和氢气的摩尔比为 1:3,则该混合气体的平均摩尔质量 $\bar{M}$ 为() g · mol⁻¹。
- (8) 若某实际气体在一定的条件下其分子间力可以忽略,但分子本身占有一定的空间,则其状态方程可以表示为()。

填空题答案

- (1) 沸点。
- (2) $(3.17 \times 50\%) \text{ kPa} = 1.58 \text{ kPa}$ 。
- (3) 160 kPa, 75 dm³, 25 dm³。

$$p = \frac{(n_A + n_B)RT}{V} = \frac{\left(\frac{p_A V_A}{RT} + \frac{p_B V_B}{RT}\right)RT}{V} = \frac{p_A V_A + p_B V_B}{V} = 160 \text{ kPa}$$

$$V'_A = \frac{n_A RT}{p} = \frac{p_A V_A RT}{p RT} = \frac{p_A V_A}{p} = \left(\frac{200 \times 60}{160}\right) \text{ dm}^3 = 75 \text{ dm}^3$$

$$V'_B = (100 - 75) \text{ dm}^3 = 25 \text{ dm}^3$$

- (4) $Z = 1$, $Z' = 0.987$ 。
- (5) $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0$ 。
- (6) 101.325 kPa, 饱和蒸气压只与温度有关,与容积无关。
- (7) $\bar{M} = y(\text{N}_2)M(\text{N}_2) + y(\text{H}_2)M(\text{H}_2) = \left(\frac{1}{4} \times 28 + \frac{3}{4} \times 2\right) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- (8) 当分子间力可以忽略时, $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ 简化为 $p(V_m - b) = RT$ 。

6. 选择题

(1) 某真实气体的压缩因子 $Z < 1$, 则表示该气体()。

- A. 易被压缩 B. 难被压缩 C. 易液化 D. 难液化

(2) 混合理想气体的组分 B, 其物质的量 n_B 为()。

- A. $n_B = \frac{p(\text{总})V(\text{总})}{RT}$ B. $n_B = \frac{p_B V(\text{总})}{RT}$ C. $n_B = \frac{p_B V_B}{RT}$ D. 其他

(3) 已知 H_2 的临界温度为 -239.9°C , 临界压力为 $1.297 \times 10^3 \text{ kPa}$ 。有一氢气钢瓶, 在 -50°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

(4) 由 $A(g)$ 和 $B(g)$ 形成的理想气体混合系统, 总压 $p = p_A + p_B$, 体积 $V = V_A^* + V_B^*$, $n = n_A + n_B$, 下列各式正确的是()。

- A. $p_B V_B^* = n_B RT$ B. $p V_A^* = n RT$ C. $p_B V = n_B RT$ D. $p_A V_A^* = n_A RT$

(5) 在临界点处, 下面说法不正确的是()。

- A. 液相摩尔体积与气相摩尔体积相等 B. 液相与气相之间不存在界面
C. 气、液、固三相共存 D. 液相与气相密度相等

(6) 在温度恒定为 100°C 、体积为 2.0 dm^3 的容器中含有 0.035 mol 的水蒸气, 若向上述容器中再加入 0.025 mol 的液态水, 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

(7) 在室温、 101 kPa 条件下, 将 $4 \text{ dm}^3 \text{ N}_2$ 和 $2 \text{ dm}^3 \text{ H}_2$ 充入一个 6 dm^3 的容器后, 混合均匀, 则混合气体中 N_2 和 H_2 的分压力分别是()。

- A. $p(N_2) = 1 \times 101 \text{ kPa}$, $p(H_2) = 2 \times 101 \text{ kPa}$

- B. $p(N_2) = \frac{2}{3} \times 101 \text{ kPa}$, $p(H_2) = \frac{1}{3} \times 101 \text{ kPa}$

- C. $p(N_2) = \frac{1}{2} \times 101 \text{ kPa}$, $p(H_2) = \frac{1}{4} \times 101 \text{ kPa}$

- D. $p(N_2) = \frac{3}{2} \times 101 \text{ kPa}$, $p(H_2) = 1 \times 101 \text{ kPa}$

(8) 在恒定温度下, 向一个容积为 2 dm^3 的抽空的容器中依次充入始态为 100 kPa , 2 dm^3 的 N_2 和 200 kPa , 1 dm^3 的 Ar 。如果两种气体均可视为理想气体, 那么容器中混合气体的压力为()。

- A. 300 kPa B. 200 kPa C. 150 kPa D. 100 kPa

选择题答案

(1) A. (2) B. (3) A. 因为 H_2 的临界温度远低于 -50°C , 所以 H_2 一定是气态。(4) C. (5) C. (6) B. 容器内

H_2O 的物质的量 $n = (0.035 + 0.025) \text{ mol} = 0.060 \text{ mol}$ 。假定 H_2O 呈气态, 此时系统的压力 $p = \frac{nRT}{V} =$

$93.07 \text{ kPa} < 101.325 \text{ kPa}$, 故 H_2O 呈气态。(7) B. (8) B. $p = \frac{(n_A + n_B)RT}{V} = \frac{\left(\frac{p_A V_A}{RT} + \frac{p_B V_B}{RT}\right)RT}{V} =$

$\frac{p_A V_A + p_B V_B}{V} = 200 \text{ kPa}$ 。

1.3 考点及考研真题辅导与精析

1.3.1 考点

(1) 理想气体的微观特征。

- (2) 理想气体的状态方程。
- (3) 真实气体范德华状态方程。
- (4) 临界参数、临界状态、临界点的特征。
- (5) 分体积、分压力的计算。
- (6) 压缩因子、对应状态原理、普遍化压缩因子图。

1.3.2 考研真题辅导与精析

1. 填空题

- (1) 若乙醇的正常沸点为 351.6 K, 则该温度下乙醇的饱和蒸气压为()。
(西安电子科技大学考研题)
- (2) 一定量的范德华气体, 在恒容条件下, 压力随温度的变化率为()。(西安电子科技大学考研题)
- (3) 在临界状态下, 任何真实气体在宏观上的特征是()。(西安电子科技大学考研题)
- (4) 实际气体压缩因子 $Z = ()$ 。当实际气体的 $Z > 1$ 时, 说明该气体比理想气体()。
(天津大学考研题)
- (5) 实际气体 A 的温度为 T , 其临界温度为 T_c , 当 $T()T_c$ 时, 该气体可通过加压被液化, 该气体的对比温度 $T_r = ()$ 。
(天津大学考研题)

填空题答案

- (1) 101 325 Pa。 (2) $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}$ 。 (3) 气相、液相不分。 (4) $Z = \frac{pV_m}{RT}$, 难于压缩。
(5) $<$, $T_r = \frac{T}{T_c}$ 。

2. 选择题

- (1) 加压使实际气体液化, 其必要条件是气体温度()。
(西安电子科技大学考研题)
A. 在玻义尔温度之下 B. 高于正常沸点
C. 在临界温度之下 D. 在临界温度之上
- (2) 实际气体在分子间引力占主导地位情况下, 压缩因子 $Z()1$ 。
(西安电子科技大学考研题)
A. $=$ B. $<$ C. $>$ D. 不能判断
- (3) 理想气体的微观模型是()。
(西安电子科技大学考研题)
A. 各种分子间的作用力相等, 各种分子的体积大小相等
B. 所有分子都看做一个质点, 它们具有相同的能量
C. 分子间无作用力, 分子本身不占有体积
D. 处于临界温度以上的气体
- (4) 对于真实气体, 当处于()条件时, 其行为与理想接近。
(西安电子科技大学考研题)
A. 高温高压 B. 高温低压 C. 低温低压 D. 低温高压

选择题答案

- (1) C. (2) B. (3) C. (4) B.

1.4 课后习题解答

1. 物质的体膨胀系数 α_V 与等温压缩系数 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 对于理想气体, $pV = nRT$, 有

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

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

2. 气柜内储存有 121.6 kPa、27℃ 的氯乙烯(C_2H_3Cl) 气体 300 m³, 若以 90 kg·h⁻¹ 的流量输往使用车间, 试问储存的气体能用多少小时?

解 设氯乙烯为理想气体, 气柜内氯乙烯的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \left(\frac{121.6 \times 10^3 \times 300}{8.314 \times 300.15} \right) \text{ mol} = 1.462 \times 10^4 \text{ mol}$$

氯乙烯的摩尔质量为

$$M(C_2H_3Cl) = 62.45 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

使用的时间为

$$t = \frac{nM(C_2H_3Cl)}{90 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}} = \left(\frac{1.462 \times 10^4 \times 62.45 \times 10^{-3}}{90} \right) \text{ h} = 10.14 \text{ h}$$

3. 0℃, 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。

$$\text{解 } \rho = \frac{m}{V} = \frac{M(CH_4)p}{RT} = \left(\frac{0.016 \times 101.325}{8.314 \times 273.15} \right) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 0.714 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

4. 一抽成真空的球形容器, 质量为 25.000 0 g。充以 4℃ 水之后, 总质量为 125.000 0 g。若改用充以 25℃, 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 g·cm⁻³ 计算。

解 据题意, 容器的容积为

$$V = \left(\frac{125.0000 - 25.0000}{1} \right) \text{ cm}^3 = 100.0000 \text{ cm}^3 = 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$M = \frac{RTm}{pV} = \left[\frac{8.314 \times 298.15 \times (25.0163 - 25.0000)}{13.330 \times 10^{-4}} \right] \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 30.31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 两个体积均为 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℃, 另一个球则维持 0℃, 忽略连接管中气体体积, 试求该容器内空气的压力。

解 因系统内空气的物质的量在加热前后不变, 所以两球中压力维持相同, 故

$$n = \frac{2p_1V}{RT_1} = \frac{p_2V}{RT_2} + \frac{p_2V}{RT_1}$$

整理得

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

6. 0℃ 时氯甲烷(CH_3Cl) 气体的密度 ρ 随压力的变化如表 1.1 所示。

表 1.1 氯甲烷(CH_3Cl) 气体的密度 ρ 随压力的变化

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 1	0.566 6

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

解 当气体符合理想气体的行为时, $p = \frac{nRT}{MV} = \frac{\rho RT}{M}$, 所以 $M = \frac{\rho RT}{p}$ 。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 $M = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{p} \right)$ 。

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 中。

表 1.2 不同压力下的 $\frac{\rho}{p}$ 的值

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 1	0.566 6
$\frac{\rho}{p}/(10^{-3} \text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1})$	22.772	22.595	22.504	22.417	22.368

以 $\frac{\rho}{p} - p$ 作图,如图 1.3 所示可得一直线,将其外推至 $p = 0$ 时,可得截距为 22.239,说明当 $p \rightarrow 0$ 时,有

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{p} \right) = 22.239 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1} = 22.239 \times 10^{-6} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

所以

$$M = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{p} \right) = 50.504 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则氯甲烷的相对分子质量为 50.504。

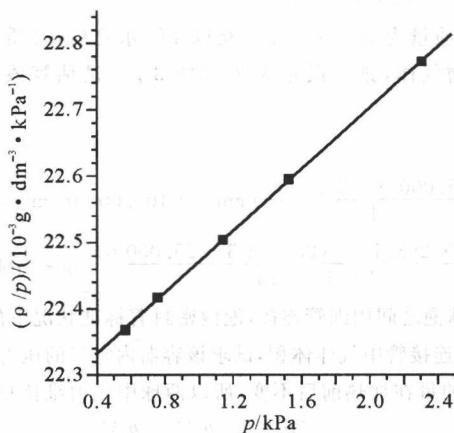


图 1.3

7. 今有 20℃ 的乙烷-丁烷混合气体,充入一抽真空的 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 0.3879 g。试求该混合气体中两种组分的摩尔分数及分压力。

解 设 A 为乙烷, B 为丁烷, $M_A = 30.07 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_B = 58.12 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 两种气体的总物质的量

$$n = \frac{pV}{RT} = \left(\frac{101.325 \times 200 \times 10^{-6}}{8.314 \times 293.15} \right) \text{mol} = 0.008315 \text{mol}$$

$$M = \frac{m}{n} = y_A M_A + y_B M_B = 30.07 y_A + 58.12 y_B = 46.867 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1)$$

$$y_A + y_B = 1 \quad (2)$$

联立式(1)与式(2)求解,得

$$y_B = 0.599, \quad y_A = 0.401$$

$$p_A = y_A p = (0.401 \times 101.325) \text{kPa} = 40.63 \text{kPa}$$

$$p_B = y_B p = (0.599 \times 101.325) \text{kPa} = 60.69 \text{kPa}$$

8. 如图 1.4 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	3 dm^3	N_2	1 dm^3
$p(\text{H}_2)$	T	$p(\text{N}_2)$	T

图 1.4

(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, 试求两种气体混合后的压力。

(2) 计算混合气体中 H_2 及 N_2 的分压力;

(3) 计算混合气体中 H_2 及 N_2 的分体积。

解 (1) 等温混合前, 有

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

等温混合后, 有

$$p' = \frac{n(\text{总})RT}{V(\text{总})} = \frac{[n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)]RT}{V^*(\text{H}_2) + V^*(\text{N}_2)} = \frac{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)V^*(\text{N}_2)}{V^*(\text{H}_2) + V^*(\text{N}_2)} =$$

$$\left(\frac{20 \times 3 + 10 \times 1}{4} \right) \text{ kPa} = 17.5 \text{ kPa}$$

(2) 混合后的分压力为

$$p'(\text{H}_2) = p_y(\text{H}_2) = p \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} = p \frac{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)V^*(\text{N}_2)} =$$

$$\left(17.5 \times \frac{20 \times 3}{20 \times 3 + 10 \times 1} \right) \text{ kPa} = 15.0 \text{ kPa}$$

$$p'(\text{N}_2) = p - p'(\text{H}_2) = (17.5 - 15.0) \text{ kPa} = 2.5 \text{ kPa}$$

(3) 混合后的分体积为

$$V(\text{H}_2) = y(\text{H}_2)V = \left(\frac{3 \times 20}{3 \times 20 + 1 \times 10} \times 4 \right) \text{ dm}^3 = 3.43 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{N}_2) = p - V(\text{H}_2) = (4 - 3.43) \text{ dm}^3 = 0.57 \text{ dm}^3$$

9. 在氯乙烯、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 和 0.02。在恒定压力为 101.325 kPa 条件下, 用水吸收掉其中的氯化氢气体后, 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氯乙烯及乙烯的分压力。

解 以 A, B, C 和 D 分别代表氯乙烯、乙烯、氯化氢和水蒸气。

洗涤后的总压 p 为 101.325 kPa, 水蒸气分压力 p_D 为 2.670 kPa, 所以有

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

吸收掉氯化氢气体后干气体中 A 摩尔分数为

$$y'_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{y_A}{y_A + y_B} = \frac{0.89}{0.89 + 0.02} = 0.978$$

$$p_A = (p - p_D)y'_A = (98.655 \times 0.978) \text{ kPa} = 96.485 \text{ kPa}$$

$$p_B = p - p_D - p_A = (98.655 - 96.485) \text{ kPa} = 2.17 \text{ kPa}$$

10. 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。这种步骤共重复 3 次。求釜内最后排气至恢复常压时, 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 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 , $p_0(\text{O}_2) = 0.2p_0$ 。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, 有

$$y_1(\text{O}_2) = \frac{y_0(\text{O}_2)p_0}{p} = \frac{y_0(\text{O}_2)p_0}{4p_0}, \quad p_1(\text{O}_2) = p_0 y_1(\text{O}_2)$$