

九章
丛书

高校经典教材同步辅导丛书

配套高教版·天津大学物理化学教研室编

教你用更多的自信面对未来!

一书三用

同步辅导+考研复习+教师备课

物理化学

(第六版)

同步辅导及习题全解

主 编 陈国通

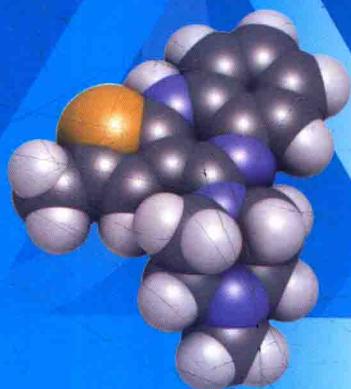
习题超全解

名师一线经验大汇集, 解题步骤超详细, 方法技巧最实用

新版



扫码在线阅读电子书,
让你的学习更简单!



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

高校经典教材同步辅导丛书

物理化学（第六版） 同步辅导及习题全解

主 编 陈国通



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

· 北京 ·

内 容 提 要

本书是与高等教育出版社出版,天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第六版)一书配套的同步辅导书。

本书共有12章,分别介绍气体的 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、胶体化学。本书按教材内容安排全书结构,各章均包括知识点归纳、典型例题、课后习题全解三部分内容,并针对各章节全部习题给出详细解答,思路清晰、逻辑性强,循序渐进地帮助读者分析并解决问题,内容详尽、简明易懂。

本书可作为高等院校学生学习《物理化学》(第六版)的同步辅导书,也可作为研究生入学考试的复习资料,同时可供本专业学生、教师以及相关工程技术人员参考。

由于时间仓促及编者水平有限,书中难免存在疏漏甚至错误之处,恳请广大读者和专家批评指正。如有疑问,请联系我们(微信:JZCS15652485156或QQ:753364288)。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学(第六版)同步辅导及习题全解 / 陈国通
主编. — 北京:中国水利水电出版社,2018.10

(高校经典教材同步辅导丛书)

ISBN 978-7-5170-7045-0

I. ①物… II. ①陈… III. ①物理化学—高等学校—
教学参考资料 IV. ①064

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第242693号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:高辉 加工编辑:焦艳芳 王玉梅 封面设计:李佳

书 名	高校经典教材同步辅导丛书 物理化学(第六版)同步辅导及习题全解 WULI HUAXUE (DI-LIU BAN) TONGBU FUDAO JI XITI QUANJIE
作 者 出版发行	主 编 陈国通 中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: mchannel@263.net (万水) sales@waterpub.com.cn
经 售	电话: (010) 68367658 (营销中心)、82562819 (万水) 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京万水电子信息有限公司
印 刷	三河航远印刷有限公司
规 格	170mm×227mm 16开本 16.75印张 453千字
版 次	2018年10月第1版 2018年10月第1次印刷
印 数	0001—7000册
定 价	33.80元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

“物理化学”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考试的课程。高等教育出版社出版,天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第六版)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。

为了帮助读者更好地学习这门课程,掌握更多的知识,河北科技大学陈国通教授根据多年的教学经验编写了这本配套辅导用书。本书旨在使广大读者理解基本概念、掌握基本知识、学会基本解题方法和技巧,进而提高应试能力。

本书作为一种辅助性教材,具有较强的针对性、启发性、指导性和补充性。考虑到读者的不同情况,本书以教材内容为依据,对教材的主要内容、基本公式进行了知识点归纳,并对教材的课后习题进行了全面解答。我们在内容上作了以下安排:

1. **知识点归纳:**对每章知识点作了简练概括,梳理了各知识点之间的脉络联系,突出各章主要定理及重要公式,使读者在各章学习过程中目标明确、有的放矢。
2. **典型例题:**精选了各类题型,涵盖各章所有重要知识点,对题目进行深入、详细的讨论与分析,并引导学生思考问题、举一反三、拓展思路。
3. **课后习题全解:**教材中课后习题丰富、层次多样,许多基础性问题从多个角度帮助学生理解基本概念和基本理论,促使其掌握基本解题方法。我们对教材课后的全部习题进行了详细的解答。

编 者

2018年7月

目录

contents

前言

第一章 气体的 pVT 关系	1
知识点归纳	1
典型例题	3
课后习题全解	5
第二章 热力学第一定律	15
知识点归纳	15
典型例题	18
课后习题全解	21
第三章 热力学第二定律	42
知识点归纳	42
典型例题	46
课后习题全解	48
第四章 多组分系统热力学	79
知识点归纳	79
典型例题	83
课后习题全解	86
第五章 化学平衡	100
知识点归纳	100
典型例题	102
课后习题全解	107

第六章 相平衡	123
知识点归纳	123
典型例题	126
课后习题全解	130
第七章 电化学	148
知识点归纳	148
典型例题	152
课后习题全解	154
第八章 量子力学基础	172
知识点归纳	172
典型例题	176
课后习题全解	177
第九章 统计热力学初步	182
知识点归纳	182
典型例题	187
课后习题全解	192
第十章 界面现象	203
知识点归纳	203
典型例题	206
课后习题全解	208

目录

contents

第十一章 化学动力学	215
知识点归纳	215
典型例题	219
课后习题全解	222
第十二章 胶体化学	253
知识点归纳	253
典型例题	255
课后习题全解	258

第一章

气体的 pVT 关系

知识点归纳

一、理想气体状态方程

$$pV = (m/M)RT = nRT \quad (1.1)$$

或
$$pV_m = p(V/n) = RT \quad (1.2)$$

式中, p 、 V 、 T 及 n 的单位分别为 Pa、 m^3 、K 及 mol, $V_m = V/n$ 称为气体的摩尔体积, 其单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $R = 8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 称为摩尔气体常数。

上述两式既适用于理想气体, 也近似适用于低压下的真实气体。

二、理想气体混合物

1. 理想气体混合物的状态方程

$$pV = nRT = \left(\sum_B n_B \right) RT \quad (1.3)$$

$$pV = \frac{m}{M_{\text{mix}}} RT \quad (1.4)$$

式中 M_{mix} 为混合物的摩尔质量, 可表示为

$$M_{\text{mix}} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_B y_B M_B \quad (1.5)$$

$$M_{\text{mix}} = m/n = \sum_B m_B / \sum_B n_B \quad (1.6)$$

式中 M_B 为混合物中某一组分 B 的摩尔质量。以上两式既适用于各种混合气体, 也适用于液态或固态等均相混合系统平均摩尔质量的计算。

2. 道尔顿定律

$$p_B = n_B RT / V = y_B p \quad (1.7)$$

$$p = \sum_B p_B \quad (1.8)$$

理想气体混合物中某一组分 B 的分压等于该组分单独存在于混合气体的温度 T 及总体积 V 的条件下所具有的压力。而混合气体的总压等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生压力的总和。以上两式既适用于理想气体混合系统,也近似适用于低压混合气体。

3. 阿马加定律

$$V_B^* = n_B RT / p = y_B V \quad (1.9)$$

$$V = \sum_B V_B^* \quad (1.10)$$

式中 V_B^* 为理想气体混合物中物质 B 的分体积,等于纯气体 B 在混合物的温度及总压条件下所占有的体积。理想气体混合物的体积具有加和性,在相同温度、压力下,混合后的总体积等于混合前各分组的体积之和。以上两式既适用于理想气体混合系统,也近似适用于低压混合气体。

三、临界参数

每种液体都存在一个特殊的温度。在该温度以上,无论加多大压力,都不可能使气体液化,我们将这个温度称为临界温度,以 T_c 或 t_c 表示。我们将临界温度 T_c 时的饱和蒸气压称为临界压力,以 p_c 表示。在临界温度和临界压力下,物质的摩尔体积称为临界摩尔体积,以 $V_{m,c}$ 表示。临界温度、临界压力下的状态称为临界状态。

四、真实气体状态方程

1. 范德华方程

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (1.11)$$

或
$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT \quad (1.12)$$

上述两式中的 a 和 b 可视为仅与气体种类有关,而与温度无关的常数,称为范德华常数。 a 的单位为 $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, b 的单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该方程适用于几个兆帕气压范围内实际气体 p 、 V 、 T 的计算。

2. 维里方程

$$Z(p, T) = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (1.13)$$

或
$$Z(V_m, T) = 1 + B/V_m + C/V_m^2 + D/V_m^3 + \dots \quad (1.14)$$

上述两式中的 Z 均为实际气体的压缩因子。比例常数 B' 、 C' 、 D' ... 的单位分别为 Pa^{-1} 、 Pa^{-2} 、 Pa^{-3} ...; 比例常数 B 、 C 、 D ... 的单位分别为摩尔体积单位 V_m 的一次方、二次方、三次方...。它们依次称为第二、第三、第四... 维里系数。这两种大小不等、单位不同的维里系数不仅与气体种类有关,而且是温度的函数。

该方程所能适用的最高压力一般只有一两个兆帕,仍不能适用于高压范围。

五、压缩因子及对应状态原理

1. 压缩因子的定义式

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} pV/(nRT) = pV_m/(RT) \quad (1.15)$$

压缩因子 Z 是个量纲为 1 的纯数,理想气体的压缩因子恒为 1。一定量实际气体的压缩因子不仅与气体的 T 、 p 有关,而且与气体的性质有关。在任意温度下的任意实际气体,当压力趋于零时,压缩因子皆趋于 1。此式适用于纯实际气体或实际气体混合系统在任意 T 、 p 下压缩因子的计算。

2. 对应状态原理

$$p_r = p/p_c \quad (1.16)$$

$$V_r = V_m/V_{m,c} \quad (1.17)$$

$$T_r = T/T_c \quad (1.18)$$

p_r 、 V_r 、 T_r 分别称为对比压力、对比体积和对比温度,又统称为气体的对比参数,三个量的量纲均为 1。对于各种不同的气体,只要有两个对比参数相同,则第三个对比参数必定(大致)相同,这就是对应状态原理。

典型例题

例 1 用管道输送天然气,当输送压力为 200kPa、温度为 25°C 时,管道内天然气的密度为多少?假设天然气可看作是纯甲烷。

解题过程 $M_{\text{甲烷}} = 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \\ &= \frac{200 \times 10^3 \times 16.04 \times 10^{-3}}{8.314 \times (25 + 273.15)} \\ &= 1.294 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

例 2 今有在 300K、104.365kPa 条件下的湿烃类混合气体(含水蒸气的烃类混合气体),其中水蒸气的分压为 3.167kPa,现欲得到除去水蒸气的 1kmol 干烃类混合气体,试求:

- (1) 应从湿烃类混合气体中除去水蒸气的物质的量。
- (2) 所需湿烃类混合气体的初始体积。

解题过程 (1) 设湿烃类混合气体中烃类混合气(A)和水蒸气(B)的分压分别为 p_A 和 p_B ,物质的量分别为 n_A 和 n_B ,有

$$p_B = 3.167 \text{ kPa}, p_A = p - p_B = 101.198 \text{ kPa}$$

$$\text{由公式 } p_B = y_B p = \frac{n_B}{n_A + n_B} p \text{ 可得 } \frac{n_B}{n_A} = \frac{p_B}{p_A}$$

$$\text{所以 } n_B = \frac{p_B}{p_A} n_A = \frac{3.167}{101.198} \times 1000 = 31.3 \text{ mol}$$

(2) 所求湿烃类混合气体的初始体积

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{n_A RT}{p_A} = \frac{n_B RT}{p_B} = \frac{31.3 \times 8.314 \times 300}{3.167 \times 10^3} = 24.65 \text{ m}^3$$

例 3 若甲烷在 203K、2533.1kPa 条件下服从范德华方程,试求其摩尔体积。

解题过程 范德华方程可写为

$$V_m^3 - (b + RT/p)V_m^2 + (a/p)V_m - ab/p = 0$$

$$\text{甲烷: } a = 2.283 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0.4278 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_c = 190.53 \text{ K}$$

因 $T > T_c$, 解三次方程应得一个实根、二个虚根, 将以上数据代入范德华方程:

$$V_m^3 - 7.09 \times 10^{-4} V_m^2 + 9.013 \times 10^{-8} V_m - 3.856 \times 10^{-12} = 0$$

$$\text{解得 } V_m = 5.606 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 4 应用普遍化压缩因子图求 80°C 时, 1kg 体积为 10dm^3 的乙烷气体的压力。

解题过程 乙烷的 $T_c = 32.18^\circ\text{C}$, $p_c = 4.872\text{MPa}$

$$\text{摩尔质量 } M = 30.07 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{m/M} = \frac{10}{1/30.07 \times 10^{-3}} = 0.3007 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{273.15 + 80}{273.15 + 32.18} = 1.157$$

$$Z = \frac{p_c V_m}{RT} p_r = \frac{4.872 \times 10^6 \times 0.3007 \times 10^{-3}}{8.314 \times 353.15} \cdot p_r$$

$$= 0.4989 p_r$$

在普遍化压缩因子图上作 $Z-p_r$ 辅线(图 1-1)。

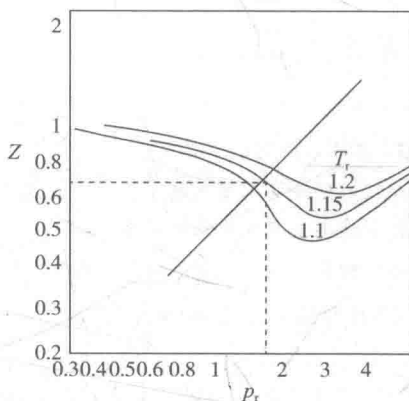


图 1-1

估计 $T_r = 1.15$ 与 $Z-p_r$ 线交点处:

$$Z = 0.64$$

$$p_r = 1.28$$

$$\text{所以 } p = p_r p_c = 1.28 \times 4.872 = 6.24 \text{ MPa}$$

$$\text{或 } p = \frac{ZRT}{V_m} = \frac{0.64 \times 8.314 \times 353.15}{0.3007 \times 10^{-3}} = 6.25 \text{ MPa}$$

课后习题全解

1.1 解题过程 理想气体状态方程为

$$pV = nRT \quad ①$$

在等压条件下对式 ① 两边微分, 得

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

在等温条件下对式 ① 两边微分, 得

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

$$\text{所以 } \alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

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

1.2 解题过程 由 $pV = nRT$ 得

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 200 \times 10^{-3}}{8.314 \times (27 + 273.15)} = 8.12 \text{ mol}$$

$$\text{所以 } m = nM = 8.12 \times 44 = 357.28 \text{ g} = 0.357 \text{ kg}$$

1.3 解题过程 压力不高, 可设甲烷为理想气体。甲烷的摩尔质量为 $16.042 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由理想气体状态方程:

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

$$\text{得 } \rho = \frac{pM}{RT} = \frac{101325 \times 16.042 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} = 0.716 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

1.4 解题过程 设加热前气体压力为 p , 温度为 T 。加热后两球的压力仍是相等的, 为 p_1 , 温度分别为 T_1 和 T_2 。两个玻璃球泡内空气总的物质的量在加热前后不改变, 所以

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

由此解得

$$p_1 = \frac{2pT_1 T_2}{T(T_1 + T_2)} = \frac{2 \times 101.325 \times 273.15 \times 373.15}{273.15 \times (273.15 + 373.15)} \\ = 117.0 \text{ kPa}$$



小结 1.1 ~ 1.4 题均考查对理想气体状态方程的简单应用。

1.5 分析 利用理想气体状态方程 $p = \frac{nRT}{V}$ 来计算。

解题过程 由理想气体状态方程可得

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

对于实际气体,只有当压力趋于零时,上式才成立,所以

$$M = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\rho RT}{p}$$

作 $\frac{\rho}{p}$ - p 图。利用 $p \rightarrow 0$ 时的 ρ/p 值即可计算出 M 。由题中数据计算 ρ/p 值,见表 1-1。

表 1-1

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\frac{\rho}{p}/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}/\text{kPa})$	0.022772	0.022595	0.022504	0.022417	0.022368

用表 1-1 中的数据作 $\frac{\rho}{p}$ - p 图(图 1-2),将直线外推到 $p =$

0,得 $\rho/p = 0.02224 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}/\text{kPa}$ 。更好的做法是对数据采用最小二乘法求出回归直线方程:

$$\frac{\rho}{p} = 5.2979 \times 10^{-6} p + 0.022236$$

由上式求出当 $p \rightarrow 0$ 时

$$\rho/p = 0.022236 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}/\text{kPa}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } M &= \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho RT}{p} \right) \\ &= 0.022236 \times 8.314 \times 273.15 \\ &= 50.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

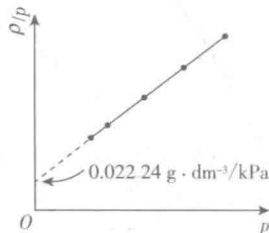


图 1-2

1.6 分 析 利用理想气体状态方程 $n = \frac{pV}{RT}$ 及道尔顿分压定律求解。

解题过程 设乙烷和丁烷气体均为理想气体,两种气体总的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 200 \times 10^{-6}}{8.314 \times 293.15} = 0.0083147 \text{ mol}$$

乙烷的摩尔质量为 $30.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,丁烷的摩尔质量为 $58.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,则

$$\begin{cases} n(\text{乙烷}) + n(\text{丁烷}) = 0.0083147 \text{ mol} \\ n(\text{乙烷}) \times 30.07 + n(\text{丁烷}) \times 58.12 = 0.3897 \text{ g} \end{cases}$$

解以上方程得

$$n(\text{乙烷}) = 0.003335 \text{ mol}, n(\text{丁烷}) = 0.004980 \text{ mol}$$

所以

$$y(\text{乙烷}) = \frac{n(\text{乙烷})}{n(\text{乙烷}) + n(\text{丁烷})} = \frac{0.003335}{0.0083147} = 0.4035$$

$$y(\text{丁烷}) = \frac{n(\text{丁烷})}{n(\text{乙烷}) + n(\text{丁烷})} = \frac{0.004980}{0.0083147} = 0.5989$$

$$p(\text{乙烷}) = y(\text{乙烷})p = 0.4011 \times 101.325 = 40.88 \text{ kPa}$$

$$p(\text{丁烷}) = y(\text{丁烷})p = 0.5989 \times 101.325 = 60.69 \text{ kPa}$$

1.7 解题过程 (1) 等温混合前

$$n(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)V'(\text{N}_2)}{RT} \quad \text{①}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)V'(\text{H}_2)}{RT} \quad \text{②}$$

等温混合后的压力

$$p' = \frac{n_{\text{总}}RT}{V_{\text{总}}} = \frac{[n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)]RT}{V'(\text{H}_2) + V'(\text{N}_2)} \quad \text{③}$$

将式①~式③代入数据可得

$$p' = \frac{3 \times 20 + 1 \times 10}{4} = 17.5 \text{ kPa}$$

(2) 混合后的分压

$$p'(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)p'}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} \quad \text{④}$$

将式①~式④代入数据可得

$$p'(\text{H}_2) = \frac{3 \times 20 \times 17.5}{3 \times 20 + 1 \times 10} = 15.0 \text{ kPa}$$

$$p'(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)p'}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} \quad \text{⑤}$$

将式①~式③和式⑤代入数据可得

$$p'(\text{N}_2) = \frac{1 \times 10 \times 17.5}{3 \times 20 + 1 \times 10} = 2.5 \text{ kPa}$$

(3) 混合后的分体积

$$V(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)V}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} \quad \text{⑥}$$

由式①、式②、式⑥得

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

$$V(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)V}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} \quad \text{⑦}$$

由式①、式②、式⑦得

$$V(\text{N}_2) = \frac{1 \times 10 \times 4}{3 \times 20 + 1 \times 10} = 0.57 \text{ dm}^3$$

1.8 解题过程 洗涤后的混合气体的总压力为 101.325 kPa, C₂H₃Cl 及 C₂H₄ 的分压力之和为

$$p = p(\text{总}) - p(\text{H}_2\text{O}) = 101.325 - 2.670 = 98.655 \text{ kPa}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = y(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})p = \frac{0.89}{0.89+0.02} \times 98.655 = 96.487\text{kPa}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = y(\text{C}_2\text{H}_4)p = \frac{0.02}{0.89+0.02} \times 98.655 = 2.168\text{kPa}$$

1.9 解题过程 温度一定时,每次充氮气前后,氧的分压保持不变。每次排气前后,氧的摩尔分数保持不变。置换前氧的摩尔分数 $y_0 = 0.2$ 。

第一次充气后氧的摩尔分数为

$$y_1 = \frac{y_0 p_0}{4p_0} = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)$$

第一次放气后氧的分压力为

$$p_1 = y_1 p_0 = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right) p_0$$

第二次充气后氧的摩尔分数为

$$y_2 = \frac{p_1}{4p_0} = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^2$$

第二次放气后氧的分压力为

$$p_2 = y_2 p_0 = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^2 p_0$$

第三次充气后氧的摩尔分数为

$$y_3 = \frac{p_2}{4p_0} = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^3$$

由以上推导可知,经 n 次置换后,氧的摩尔分数为

$$y_n = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^n$$

所以重复三次后氧的摩尔分数为

$$y_3 = 0.2 \times \left(\frac{1}{4} \right)^3 = 0.003125 \approx 0.313\%$$

小结 1.6 ~ 1.9 题均使用了分压定律。

1.10 分析 利用分压与总压的关系及理想气体状态方程进行计算。

解题过程 在 300K 条件下达平衡时,容器中空气的分压为

$$p(\text{空气}, 300\text{K}) = 101.325 - 3.567 = 97.758\text{kPa}$$

因为容器体积不改变,所以 373.15K 时空气的分压为

$$\begin{aligned} p(\text{空气}, 373.15\text{K}) &= \frac{p(\text{空气}, 300\text{K}) \times 373.15}{300} \\ &= \frac{97.758 \times 373.15}{300} = 121.595\text{kPa} \end{aligned}$$

因为 373.15K 时水的蒸气压为 101.325kPa,所以平衡时容器总压力为

$$p = 101.325 + 121.595 = 222.92\text{kPa}$$

1.11 解题过程 由题意知 25°C 及 10°C 时各物理量如下:

$n(\text{C}_2\text{H}_2) = 1\text{mol}$ $T = 298.15\text{K}$ $p = 138.7\text{kPa}$ $p_1(\text{H}_2\text{O}) = 3.17\text{kPa}$	→	$n(\text{C}_2\text{H}_2) = 1\text{mol}$ $T = 283.15\text{K}$ $p = 138.7\text{kPa}$ $p_2(\text{H}_2\text{O}) = 1.23\text{kPa}$
--	---	--

假设混合气体为理想气体,则有

$$\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{C}_2\text{H}_2)}$$

由此得出

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{p(\text{H}_2\text{O})n(\text{C}_2\text{H}_2)}{p - p(\text{H}_2\text{O})}$$

每摩尔干乙炔气体在该冷却过程中凝结出水的物质的量为

$$\Delta n(\text{H}_2\text{O}) = n_1(\text{H}_2\text{O}) - n_2(\text{H}_2\text{O}) = \frac{p_1(\text{H}_2\text{O})}{p - p_1(\text{H}_2\text{O})} - \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})}{p - p_2(\text{H}_2\text{O})}$$

代入数据得

$$\Delta n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3.17}{138.7 - 3.17} - \frac{1.23}{138.7 - 1.23} = 0.0144\text{mol}$$

1.12 解题过程 在干空气中

$$\varphi(\text{N}_2) = 0.79, \varphi(\text{O}_2) = 0.21$$

在湿空气中

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^*(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{相对湿度} = 20.55 \times 60\% = 12.33\text{kPa}$$

$$\text{水的摩尔分数 } y(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{H}_2\text{O})/p = 12.33/101.325 = 0.1217$$

$$\text{O}_2 \text{ 的摩尔分数 } y(\text{O}_2) = [1 - y(\text{H}_2\text{O})]\varphi(\text{O}_2) = (1 - 0.1217) \times 0.21 = 0.1844$$

$$\text{N}_2 \text{ 的摩尔分数 } y(\text{N}_2) = [1 - y(\text{H}_2\text{O})]\varphi(\text{N}_2) = (1 - 0.1217) \times 0.79 = 0.6939$$

$$\text{故水蒸气的分体积 } V(\text{H}_2\text{O}) = y(\text{H}_2\text{O})V = 0.1217 \times 2 = 0.2434\text{dm}^3$$

$$\text{O}_2 \text{ 的分体积 } V(\text{O}_2) = y(\text{O}_2)V = 0.1844 \times 2 = 0.3688\text{dm}^3$$

$$\text{N}_2 \text{ 的分体积 } V(\text{N}_2) = y(\text{N}_2)V = 0.6939 \times 2 = 1.3878\text{dm}^3$$

1.13 分 析 利用范德华方程 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ 进行计算。

解题过程 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的范德华常数

$$a = 0.3658\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 4.29 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由范德华方程 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ 得

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.314 \times 313.15}{0.381 \times 10^{-3} - 4.29 \times 10^{-6}} - \frac{0.3658}{(0.381 \times 10^{-3})^2}$$

$$= 5188.50 \text{ kPa}$$

与实验值的相对误差为

$$\frac{5188.50 - 5066.3}{5066.3} \times 100\% = 2.4\%$$

1.14 分 析 利用理想气体状态方程 $pV = nRT$ 和范德华方程 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ 求解。

解题过程 用理想气体状态方程计算:

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 273.15}{40530 \times 10^3}$$

$$= 5.603 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 56.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

用范德华方程计算:

先将范德华方程改写为

$$V_m^3 - (b + \frac{RT}{p})V_m^2 + \frac{aV_m}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

将 $\text{N}_2(\text{g})$ 的范德华常数 $a = 0.137 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3.87 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 40530 \times 10^3 \text{ Pa}$ 代入上式, 利用一些数学软件(如 MATLAB)即可求出上述三次方程的解为

$$V_m = 0.073 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}$$

也可将范德华方程改写为

$$V_m = \frac{RT}{p + a/V_m^2} + b$$

用迭代法计算。先将理想气体状态方程的计算值 $V_m = 56.03 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 作为初值, 代入上式右边计算得 $V_{m,1} = 65.73 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 再将此值代入上式右边计算, 又得 $V_{m,2} = 70.19 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 反复迭代, 经过 9 次迭代计算得 $V_{m,9} = 73 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.15 分 析 利用范德华方程 $pV = nRT$ 和维里方程 $pV_m = RT \left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right]$ 求解。

解题过程 b 与 V_m 都是正数, 且 $b \ll V_m$, $0 < b/V_m < 1$, 所以

$$\frac{1}{1 - b/V_m} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots$$

代入范德华方程, 得

$$p = \frac{RT}{V_m} \left[1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots \right] - \frac{a}{V_m^2}$$

整理上式, 得

$$pV_m = RT \left[1 + \frac{b - a/(RT)}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots \right]$$