



快乐大本·优秀教材辅导

KUAI LE DABEN
YOU XIU JIAO CAI FU DAO

物理化学

习题精解精练

(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

- 课后习题 精析 精解
- 同步训练 勤学 勤练

XITI
JINGJIEJINGLIAN

哈尔滨工程大学出版社



快乐大本·优秀教材辅导

KUAI LE DABEN
YOUXIUJIAOCAIFUDAO

物理化学 习题精解精练

(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

XITI
JINGJIEJINGLIAN

哈尔滨工程大学出版社

064 49
26

内 容 简 介

本书是配合天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版)教材而编写的辅导书。本书按教材的章节顺序编排,每章包括书后习题解析、同步训练题及答案两部分内容,旨在帮助学生熟练掌握解题的基本方法和技巧,巩固所学的知识、开阔视野。

本书可作为高等学校学生物理化学的辅导书,也可供教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学习题精解精练/桑希勤,马淑清主编. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社,2007.4
ISBN 978-7-81073-979-5

I.物… II.①桑…②马… III.物理化学-高等学校-
解题 IV.064-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 046899 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 肇东粮食印刷厂
开 本 787mm × 1 092mm 1/16
印 张 14.25
字 数 290 千字
版 次 2007 年 4 月第 1 版
印 次 2007 年 4 月第 1 次印刷
定 价 18.00 元
<http://press.hrbeu.edu.cn>
E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

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)教材为依据编写的辅助教材。本书的目的是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与解决实际问题的能力。

本书的内容包括教材中全部习题的解答,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
2007 年 3 月

目 录

第 1 章 气体的 pVT 关系	1
书后习题解析	1
同步训练题	9
同步训练答案	10
第 2 章 热力学第一定律	12
书后习题解析	12
同步训练题	32
同步训练答案	34
第 3 章 热力学第二定律	37
书后习题解析	37
同步训练题	66
同步训练答案	67
第 4 章 多组分系统热力学	70
书后习题解析	70
同步训练题	80
同步训练答案	82
第 5 章 化学平衡	85
书后习题解析	85
同步训练题	102
同步训练答案	104
第 6 章 相平衡	107
书后习题解析	107
同步训练题	122
同步训练答案	124
第 7 章 电化学	129
书后习题解析	129
同步训练题	148
同步训练答案	150
第 8 章 量子力学基础	152
书后习题解析	152
第 9 章 统计热力学初步	155
书后习题解析	155
第 10 章 界面现象	158
书后习题解析	158
同步训练题	167

同步训练答案.....	169
第 11 章 化学动力学	171
书后习题解析.....	171
同步训练题.....	207
同步训练答案.....	209
第 12 章 胶体化学	212
书后习题解析.....	212
同步训练题.....	216
同步训练答案.....	217

第1章 气体的 pVT 关系

书后习题解析

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

$$t = \frac{n_{\text{总}} M(C_2H_3Cl)}{90 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}} = \frac{14\,616.86 \text{ mol} \times 62.499 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{90 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}} = 10.15 \text{ h}$$

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

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

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

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 g · 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

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

所以

$$M(\text{g}) = \frac{mRT}{\rho V} = \frac{8.315\ \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\ \text{K} \times 0.016\ 3\ \text{g}}{13\ 330\ \text{Pa} \times 0.000\ 1\ \text{m}^3} = 30.31\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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 1-1 所示。



图 1-1

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 1-2 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

$$\begin{aligned} M &= \frac{RT\rho}{p} = 8.315 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273.15 \text{K} \times 22.237 \times 10^{-6} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \\ &= 50.5 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

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

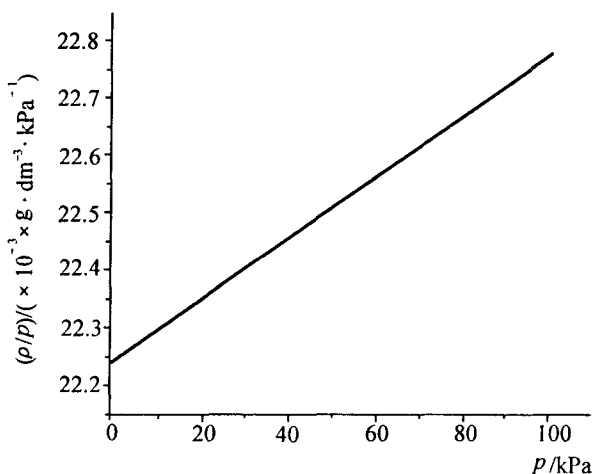


图 1-2

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

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

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

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

$$n(\text{乙烷}) = n_{\text{总}} - n(\text{丁烷}) = 0.008314 - n(\text{丁烷})$$

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 $pV = \left(\sum_B n_B\right)RT$, 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 1-3 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。

(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, H_2 及 N_2 的摩尔体积是否相同? (3) 隔板抽去后, 混合气体中 H_2 与 N_2 的分压之比以及它们的分体积各为若干?

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

图 1-3

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 $p(\text{H}_2) : p(\text{N}_2) = \frac{3}{4} : \frac{1}{4} = 3 : 1$ 。

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

$$V(\text{H}_2) = 3 \text{ dm}^3, \quad V(\text{N}_2) = 1 \text{ dm}^3$$

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, 所得的混合气体中增加了的分压力为 2.670 kPa 的水蒸气。试求洗涤后的混合气体中 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 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 $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.670 \text{ kPa}$, 总压为 $p_{\text{总}} = 101.325 \text{ kPa}$, 则

$$\begin{aligned} p(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) &= \frac{[p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O})] \times y(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})}{y(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) + y(\text{C}_2\text{H}_2)} \\ &= \frac{(101.325 - 2.670) \text{ kPa} \times 0.89}{0.91} = 96.487 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{[p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O})] \times 0.02}{0.91} = \frac{(101.325 - 2.670) \text{ kPa} \times 0.02}{0.91} = 2.168 \text{ kPa}$$

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 , $p_0(\text{O}_2) = 0.2p_0$, 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

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

第二次置换后

$$y_2(\text{O}_2) = \frac{y_1(\text{O}_2)}{p} = \frac{p_0 y_1(\text{O}_2)}{4p_0} = y_0(\text{O}_2) \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^2$$

第三次置换后

$$y_3(\text{O}_2) = y_0(\text{O}_2) \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^3 = 0.2 \times \left(\frac{1}{4} \right)^3 = 0.3125\%$$

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

$$y_n(\text{O}_2) = y_0(\text{O}_2) \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^n$$

这时氧气的分压为

$$p_n(\text{O}_2) = p_0 y_n(\text{O}_2) = 0.2 \frac{p_0}{4^n}$$

1.12 CO_2 气体在 40°C 时的摩尔体积为 $0.381 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设 CO_2 为范德华气体, 试求其压力, 并比较与实验值 5066.3 kPa 的相对误差。

解 查附录可知 CO_2 的范德华常数 $a = 0.3640 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$; $b = 0.4267 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据 $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$, 有

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left(\frac{8.315 \times 313.15}{0.381 \times 10^{-3} - 0.4267 \times 10^{-4}} - \frac{0.3640}{(0.381 \times 10^{-3})^2} \right) \text{ Pa} \\ &= 5188.6 \times 10^3 \text{ Pa} = 5188.6 \text{ kPa} \end{aligned}$$

相对误差为

$$E = \left(\frac{p_{\text{计算}} - p_{\text{实验}}}{p_{\text{实验}}} \right) \times 100\% = \left(\frac{5188.6 - 5066.3}{5066.3} \right) \times 100\% = 2.40\%$$

$E > 0$, 说明在题给条件下的 CO_2 气体比范德华气体更容易被压缩。

1.13 今有 0°C , 40530 kPa 的 N_2 气体, 分别用理想气体状态方程及范德华方程计算其摩

尔体积。(实验值为 $70.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。)

解 按理想气体方程计算,即

$$\begin{aligned} V_{m,\text{理}} &= \frac{RT}{p} = \left(\frac{8.315 \times 273.15}{40\,530 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 5.603 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 56.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

按范德华方程计算。查附录可知: N_2 的范德华常数 $a = 0.1408 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3.913 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 将范德华方程 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ 改写并代入数据

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{RT}{p + \frac{a}{V_m^2}} + b \\ &= \frac{8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{40\,530 \times 10^3 \text{ Pa} + \frac{0.1408 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{V_m^2}} + 3.913 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

可用逐步逼近法求上述方程的近似解。先将实验值 $V_m = 70.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 为初始值代入方程的右侧, 可得 $V_{m,1} = 7.203 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; 再将此值代入方程的右侧, 可得 $V_{m,2} = 7.291 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如此反复 7 次, 可得

$$V_m = 7.308 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 73.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

此题如无实验值, 可以用 $V_{m,\text{理}}$ 值进行上述计算。

1.14 函数 $1/(1-x)$ 在 $-1 < x < 1$ 区间内可用下述幂级数表示

$$1/(1-x) = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots \quad (1)$$

先将范德华方程整理成

$$p = \frac{RT}{V_m} \left(\frac{1}{1 - b/V_m} \right) - \frac{a}{V_m^2} \quad (2)$$

再用上述幂级数展开式来求证范德华气体的第二、第三维里系数分别为

$$B(T) = b - a/(RT), C(T) = b^2$$

证明 由于范德华常数 b 的数值很小, $b/V_m \ll 1$, b 及 V_m 皆为正值, 所以 $b/V_m > 0$, 更大于“-1”, 将上述范德华方程中的 $\frac{1}{1 - b/V_m}$ 按幂级数的形式展开, 略去三次方项及其之后各项可得

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

将它代入式 (2), 可得

$$\begin{aligned} p &= \left(\frac{RT}{V_m}\right) \left\{ 1 + \left(\frac{b}{V_m}\right) + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \cdots \right\} - \frac{a}{V_m^2} \\ pV_m &= RT \left(1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \cdots \right) \end{aligned}$$

与维里方程 $pV_m = RT \left\{ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \cdots \right\}$ 相比较, 根据等式中对应项系数相等的原则,

即可证明: 范德华气体的第二维里系数 $B(T) = b - \frac{a}{RT}$; 第三维里系数 $C(T) = b^2$ 。证毕。

1.15 试由波义尔温度 T_B 的定义式,证明范德华气体的 T_B 可表示为 $T_B = \frac{a}{bR}$, 式中 a 、 b 为范德华常数。

证明 当 $T = T_B$ 时,任意真实气体有 $\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$, 范德华方程可表示为 $pV_m = \frac{RTV_m}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}$, 将该式在 $T = T_B$ 时对 p 微分可得

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} &= \frac{RT_B}{V_m - b} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} - \frac{RT_B V_m}{(V_m - b)^2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} + \frac{a}{V_m^2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} \\ &= \left[\frac{RT_B}{V_m - b} - \frac{RT_B V_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} \end{aligned}$$

在 $T = T_B$ 时,当压力趋于零时,上式中的 $\left[\frac{\partial V_m}{\partial p} \right]_{T_B} \neq 0$, 故必然存在

$$\left[\frac{RT_B}{V_m - b} - \frac{RT_B V_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right] = 0$$

由上式可得

$$\frac{a}{V_m^2} = \frac{RT_B V_m}{(V_m - b)^2} - \frac{RT_B}{(V_m - b)} = \frac{bRT_B}{(V_m - b)^2}, \quad T_B = \left(\frac{a}{bR} \right) \left(\frac{V_m - b}{V_m} \right)^2$$

当 $p \rightarrow 0$ 时, $V_m \rightarrow \infty$, $(V_m - b)^2 = V_m^2$, 故 $T_B = a/(bR)$ 。

1.16 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为同温度下水的饱和蒸气压)总压力为 138.7 kPa, 于恒定总压下冷却到 10 °C, 使部分水蒸气凝结为水。试求: 每摩尔干乙炔气体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。)

解 含饱和水蒸气的乙炔的冷凝过程可视为恒压过程。以 1 mol 乙炔为计算基准, 过程的始、末态如图 1-4 所示。

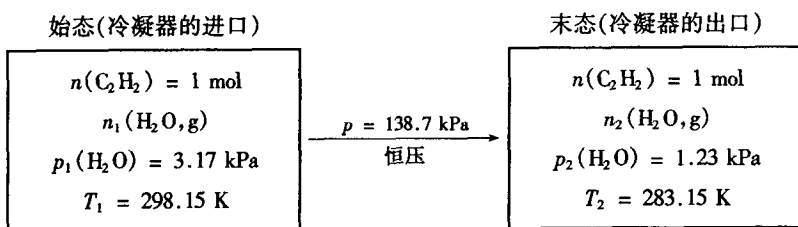


图 1-4

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

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= \left[\frac{n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}{n(\text{C}_2\text{H}_2)} \right]_{\text{进}} - \left[\frac{n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}{n(\text{C}_2\text{H}_2)} \right]_{\text{出}} \\ &= \frac{p_1(\text{H}_2\text{O})}{p - p_1(\text{H}_2\text{O})} - \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})}{p - p_2(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{3.17}{138.7 - 3.17} - \frac{1.23}{138.7 - 1.23} = 0.01444 \text{ mol} \end{aligned}$$

1.17 一密闭刚性容器中充满了空气,并有少量的水。当容器于 300 K 条件下达平衡时,容器内压力为 101.325 kPa。若把容器移至 373.15 K 的沸水中,试求该容器到达新的平衡时应有的压力。(设容器中始终有水存在,且可忽略水的任何体积变化;300 K 时水的饱和蒸气压为 3.567 kPa。)

解 依题意已知:体积 V 恒定; $T_1 = 300$ K 时

$$p_1(\text{水}) = 3.567 \text{ kPa}, \quad p_1 = p_1(\text{空气}) + p_1(\text{水}) = 101.325 \text{ kPa}$$

$$p_1(\text{空气}) = p_1 - p_1(\text{水}) = 101.325 \text{ kPa} - 3.567 \text{ kPa} = 97.758 \text{ kPa}$$

$T_2 = 373.15$ K 时

$$p_2(\text{水}) = 101.325 \text{ kPa}$$

$$p_2(\text{空气}) = \frac{p_1(\text{空气})T_2}{T_1} = \frac{97.758 \text{ kPa} \times 373.15 \text{ K}}{300 \text{ K}} = 121.595 \text{ kPa}$$

在新的平衡条件下,刚性容器的总压力为

$$p_2 = p_2(\text{空气}) + p_2(\text{水}) = 121.595 \text{ kPa} + 101.325 \text{ kPa} = 222.92 \text{ kPa}$$

1.18 把 25 °C 的氧气充入 40 dm³ 的氧气瓶中,压力达到 202.7×10^2 kPa。试用普遍化压缩因子图求钢瓶中氧气的质量。

解 查表可知氧气的临界参数为

$$T_c = 273.15 - 118.57 = 154.58 \text{ K}, \quad p_c = 5.043 \text{ MPa}$$

$$\text{所以 } T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{298.15 \text{ K}}{154.58 \text{ K}} = 1.93, \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{202.7 \times 10^2 \text{ kPa}}{5.043 \times 10^3 \text{ kPa}} = 4.019$$

查普遍化压缩因子图可得 $Z = 0.96$, 因为 $pV = ZnRT$, 则

$$n = \frac{pV}{ZRT} = \frac{202.7 \times 10^5 \text{ Pa} \times 40 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{0.96 \times 8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 340.856 \text{ mol}$$

$$\text{所以 } m = M \times n = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 340.856 \text{ mol} = 10907.39 \text{ g} = 10.91 \text{ kg}$$

1.19 300 K 时 40 dm³ 钢瓶中储存乙烯的压力为 146.9×10^2 kPa。欲从中提用 300 K, 101.325 kPa 的乙烯气体 12 m³, 试用压缩因子图求钢瓶中剩余乙烯气体的压力。

解 从附录查得乙烯的临界温度及临界压力为

$$T_c = (9.19 + 273.15) \text{ K} = 282.34 \text{ K}, \quad p_c = 5.039 \text{ MPa}$$

对比温度和对比压力为

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{300}{282.34} = 1.063, \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{146.9 \times 10^5}{5.039 \times 10^6} = 2.915$$

根据 T_r, p_r 由压缩因子图查得 $Z = 0.45$ 。

钢瓶中乙烯总的物质的量为

$$n_{\text{总}} = \frac{pV}{ZRT} = \frac{146.9 \times 10^5 \text{ Pa} \times 40 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{0.45 \times 8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 523.5 \text{ mol}$$

提用乙烯气体的物质的量用理想气体状态方程计算, 即

$$n_{\text{提}} = \frac{p_2 V_2}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 12 \text{ m}^3}{8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 487.5 \text{ mol}$$

钢瓶中剩余乙烯气体的物质的量为

$$n_{\text{余}} = n_{\text{总}} - n_{\text{提}} = 523.5 - 487.5 = 36.0 \text{ mol}$$

钢瓶中剩余乙烯气体的压力

$$p_1 = \frac{Z_1 n_{\text{余}} RT}{V} = \frac{Z_1 \times 36.0 \times 8.315 \times 300}{40 \times 10^{-3}} = (2\,244\,780 Z_1) \text{ Pa}$$

剩余气体的对比压力为

$$p_{\text{余}} = \frac{p_1}{p_c} = \frac{2\,244\,780 Z_1 \text{ Pa}}{5.039 \times 10^6 \text{ Pa}} = 0.445 Z_1$$

上式表明,钢瓶中剩余乙烯气体的对比压力与压缩因子 Z_1 成直线关系;另一方面 $T_r = 1.063$ 。在压缩因子图上绘出 $p_{\text{余}} = 0.445 Z_1$ 的直线,该直线与 $T_r = 1.063$ 的等对比温度线之交界点对应的对比状态,满足上述两个条件,该对比状态对应的压缩因子 $Z_1 = 0.88$ 。所以 $p_1 = 2\,244\,780 \times 0.88 \text{ Pa} = 1\,975 \text{ kPa}$ 。

若按理想气体状态方程计算, $p' = 2\,244.8 \text{ kPa}$,这说明在 300 K 时,较低的压力范围内,乙烯对理想气体仍存在较大负偏差,即乙烯比理想气体更容易被压缩。

同步训练题

一、填空题

1. 临界点的数学特征是: _____, _____。
2. 气体 A 的临界温度 $T_c(\text{A})$ 高于气体 B 的 $T_c(\text{B})$, 则气体 _____ 比气体 _____ 更易于液化。

二、判断题(对的打“√”,错的打“×”)

1. 当真实气体分子间吸引力起主要作用时,则压缩因子 Z 小于 1。 ()
2. 气体压缩因子 $Z < 1$, 表示在一定 T 下实际气体比理想气体难以压缩。 ()

三、选择题

1. 在高温高压下,一种实际气体若其分子所占有的空间的影响可用体积因子 b 来表示,则描述该气体的较合适的状态方程是()。
 - A. $pV = RT + b$
 - B. $pV = RT - b$
 - C. $pV = RT + bp$
 - D. $pV = RT - bp$
2. 在临界点处,饱和液体的摩尔体积 $V_m(\text{l})$ 与饱和气体的摩尔体积 $V_m(\text{g})$ 的关系是()。
 - A. $V_m(\text{l}) > V_m(\text{g})$
 - B. $V_m(\text{l}) < V_m(\text{g})$
 - C. $V_m(\text{l}) = V_m(\text{g})$
3. 物质分子间的引力对临界温度的影响情况是()。
 - A. 引力愈大,临界温度愈低
 - B. 引力愈大,临界温度愈高
 - C. 引力的大小对临界温度无关系
4. 对于实际气体玻义尔温度 T_B 是一个重要的性质参数,当温度高于实际气体的 T_B 时,比值 $\frac{pV_m}{RT}$ 随压力 p 增加的变化特征是()。
 - A. > 1
 - B. $= 1$
 - C. < 1
 - D. 先小于 1 而后大于 1
5. 真实气体的 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$ 值()。

A. > 0 B. < 0 C. $= 0$ D. 不能确定

6. 范德华气体经绝热自由膨胀后,气体的温度()。

A. 上升 B. 下降 C. 不变

7. 若气体能借增大压力而被液化,则其对比温度 T_r 必为()。

A. 任意值 B. $T_r = 1$ C. $T_r \geq 1$ D. $T_r \leq 1$

8. 下列各式中只适用于理想气体的有()。

A. $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ B. $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

C. $pV^\gamma = \text{常数}$ D. $W = -p_{\text{外}}\Delta V$

9. 关于范德华方程的讨论,下列描述中不正确的是()。

A. a 和 b 的值与气体的本性有关

B. a 和 b 都是温度的函数

C. a 与分子间的相互作用有关, a 越大表示分子间相互作用越强

D. b 与分子本身的体积因素有关

四、计算题

1. 温度为 288.2 K, 容积为 20.0 dm³ 的氧气钢瓶的起始压力为 15.20 MPa, 使用了一段时间之后, 压力下降到 1.01 MPa。试问用掉了多少千克的 O₂(g)? 高压下用普遍化压缩因子图计算, 低压下可用理想气体状态方程式计算。

2. 在一次实验中, 浓盐酸与铝起反应, 释放出的氢气在 25 °C 的水面上收集, 气体试样的总压力为 100.0 kPa 时占有的体积为 0.355 dm³。已知 25 °C 时水的饱和蒸气压约为 3.2 kPa, 试求: (1) 试样中氢气的分压为多少? (2) 收集到的氢气是多少摩尔?

3. 在恒定温度下, 向一容积为 1 dm³ 的抽空容器中依次充入初始状态分别为 200 kPa, 1 dm³ 的气体 A 和 300 kPa, 2 dm³ 的气体 B。A, B 均可视为理想气体, 且两者间不发生化学反应, 则容器中气体混合物的总压力为多少?

同步训练题答案

一、填空题

$$1. \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0 \quad 2. A \quad B$$

二、判断题

1. \checkmark 2. \times

三、选择题

1. C 2. C 3. B 4. A 5. B 6. B 7. D 8. B, C 9. B

四、计算题

1. 解 (1) 在高压下 $p_1 = 15.20 \times 10^6 \text{ Pa}$, 用普遍化压缩因子图计算。查表可知 O₂(g) 的临

界参数为 $T_c = 153.4 \text{ K}$, $p_c = 5.04 \times 10^6 \text{ Pa}$, 所以

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{288.2 \text{ K}}{153.4 \text{ K}} = 1.88, \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{15.20 \times 10^6 \text{ Pa}}{5.04 \times 10^6 \text{ Pa}} = 3.02$$

查压缩因子图得 $Z = 0.92$ 。

因为 $Z = \frac{pV}{nRT}$, 所以有 $m_1 = \frac{pVM}{ZRT}$, 其中 $M = 32.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$m_1 = \frac{15.20 \times 10^6 \text{ Pa} \times 20.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 32.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.92 \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288.2 \text{ K}} = 4.412 \text{ kg}$$

(2) 在低压下用理想气体状态方程式计算, 设为 m_2 , 则 $m_2 = \frac{pVM}{RT}$ 。

$$m_2 = \frac{1.01 \times 10^6 \text{ Pa} \times 20.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 32.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288.2 \text{ K}} = 0.270 \text{ kg}$$

故用掉的 $\text{O}_2(\text{g})$ 的质量为 $m(\text{O}_2, \text{g}) = m_1 - m_2 = 4.143 \text{ kg}$

2. 解 本题为反应后气体试样的收集和分析过程, 题目中仅涉及到气体试样在反应后的状态。

(1) 由于该试样是由氢气和水蒸气混合而成的, 因而试样的总压力应为氢气的分压与水蒸气的分压(即为该温度下水的饱和蒸气压)之和, 因而氢气的分压为

$$p(\text{H}_2) = p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O}) = 100.0 \text{ kPa} - 3.2 \text{ kPa} = 96.8 \text{ kPa}$$

(2) 由 $p_B = \frac{n_B RT}{V}$, 知

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2) V}{RT} = \frac{96.8 \text{ kPa} \times 0.355 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 0.0139 \text{ mol}$$

3. 解 本题为理想气体的等温混合过程, 涉及到混合前后两种状态, 其状态参量与过程特性如图 1-5 所示。

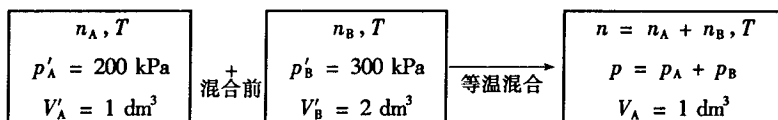


图 1-5

题目给出了混合前 A, B 气体的压力 p'_A 和 p'_B , 欲求混合后气体混合物的总压 p 。这里, 最易出现的错误是: 由总压与分压的关系得出, $p = p'_A + p'_B = 500 \text{ kPa}$ 。错误的原因在于忽视了理想气体的分压所必须满足的该组分“单独存在”, 且与混合物具有“相同温度和体积”的条件。

混合前, 组分 A 满足上述条件, 故 p'_A 即为混合物中组分 A 的分压 p_A ; 但组分 B 在混合前因不满足与混合物具有“相同体积”的条件, 即 $V'_B \neq V$, 所以 p'_B 不是混合物中组分 B 的分压 p_B 。其分压 p_B 应在满足上述三个条件下求出, 即

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} = \frac{\left(\frac{p'_B V'_B}{RT}\right) RT}{V} = \frac{p'_B V'_B}{V} = \frac{300 \text{ kPa} \times 2 \text{ dm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 600 \text{ kPa}$$

因此, 该气体混合物的总压力为

$$p = p_A + p_B = (200 + 600) \text{ kPa} = 800 \text{ kPa}$$