



21 世纪高等院校经典教材同步辅导
ERSHIYISHIJIGAOENGYUANXIAOJINGDIANJIAOCAITONGBUFUDAO

物理化学

全程导学及习题全解

天津大学第四版

主编 李方 薛涛 秦学

- ◆知识归纳 梳理主线重点难点
- ◆习题详解 精确解答教材习题
- ◆提高练习 巩固知识迈向更高



中国时代经济出版社
China Modern Economic Publishing House



21 世纪高等院校经典教材同步辅导
ERSHIYISHIJIGAO DENG YUANXIAO JINGDIAN JIAOCAI TONGBU FUDAO

物理化学

全程导学及习题全解

天津大学第四版

主编 李方 薛涛 秦学

- ◆知识归纳 梳理主线重点难点
- ◆习题详解 精确解答教材习题
- ◆提高练习 巩固知识迈向更高



中国时代经济出版社
China Modern Economic Publishing House

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学全程导学及习题全解/李方, 薛涛, 秦学主编. —北京: 中国时代经济出版社, 2007. 2

(21 世纪高等院校经典教材同步辅导)

ISBN 978-7-80221-261-9

I. 物… II. ①李…②薛…③秦… III. 物理化学—高等学校—教学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 155080 号

物
理
化
学
全
程
导
学
及
习
题
全
解

李
方
薛
涛
秦
学
主
编

出 版 者 中国时代经济出版社
地 址 北京东城区东四十条 24 号
青蓝大厦东办公区 11 层
邮 政 编 码 100007
电 话 (010)68320825(发行部)
(010)88361317(邮购)
传 真 (010)68320634
发 行 各地新华书店
印 刷 北京市白帆印务有限公司印装
开 本 787×1092 1/16
版 次 2007 年 2 月第 1 版
印 次 2007 年 2 月第 1 次印刷
印 张 16
字 数 300 千字
印 数 1~5000 册
定 价 17.00 元
书 号 ISBN 978-7-80221-261-9

版权所有 侵权必究

内容简介

本书是天津大学编写的《物理化学》(第四版)的配套学习指导书,配有全部习题答案,内容详尽,解析得当。本书章节编排与教材保持一致,每章包含三部分内容:基本原理及公式(涵盖所有知识点的基本原理或公式,并指出其适用范围);重点难点及解题方法(巩固重点概念的理解和知识难点的掌握,并详细讲解解题技巧);习题全解(列出所有习题答案,开阔解题思路)。

本书可以作为高等院校在校学生学习《物理化学》课程的辅导材料和复习参考书,考研强化复习的指导书和教师的教学参考用书。

天津大学

2006年12月

前 言

本书是天津大学编写的《物理化学》(第四版)的配套学习指导书,着重于重点难点的讲解和解题技巧的讨论,对教材中的所有习题均有答案和解题方法。本书旨在浓缩精华使教材变薄但又不遗漏知识点,去粗取精、去繁就简,帮助学生掌握基础知识,加深对物理化学基本原理和重点概念的理解,开阔思路,培养学生的创造性思维,提高分析问题、解决问题的实际能力,真正地把书本知识变成自己的知识。

本书采用的名词术语、公式符号及基础数据均与天津大学编写的《物理化学》(第四版)一致。全书按天津大学编写的《物理化学》(第四版)的章节编排,对每章的全部习题做了解析。为便于学生自学使用,书中列出教材中所有习题的答案和解题方法以供参考和启发解题思路。应当说明的是,每题的解析方法不是唯一的,读者可以自己运用智慧创造性地完成。

全书共分十二章,各章执笔人分别为李方(第十、十一、十二章),薛涛(第一、二、三、四、五章),秦学(第六、七、八、九章),并由李方负责全书的编排。在本书编写过程中,天津大学史军军同学、南开大学刘毅同学提供了很多帮助,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,疏漏及不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2006年12月

目 录

(581)	友公共惠期本基	
(881)	考式题解及点难点重	
(101)	精全国区	
(509)	学代版学外	章一十第
(509)	友公共惠期本基	
	考式题解及点难点重	(1)
	精全国区	(1)
	学代版学外	章二第
	友公共惠期本基	(3)
	考式题解及点难点重	(11)
	精全国区	(11)
	学代版学外	(13)
	友公共惠期本基	(15)
	考式题解及点难点重	(35)
	精全国区	(35)
	学代版学外	(37)
	友公共惠期本基	(40)
	考式题解及点难点重	(70)
	精全国区	(70)
	学代版学外	(73)
	友公共惠期本基	(75)
	考式题解及点难点重	(89)
	精全国区	(89)
	学代版学外	(89)
	友公共惠期本基	(91)
	考式题解及点难点重	(111)
	精全国区	(111)
	学代版学外	(111)
	友公共惠期本基	(113)
	考式题解及点难点重	(133)
	精全国区	(133)
	学代版学外	(134)
	友公共惠期本基	(137)
	考式题解及点难点重	(163)
	精全国区	(163)
	学代版学外	(166)
	友公共惠期本基	(167)
	考式题解及点难点重	(171)
	精全国区	(171)
	学代版学外	(174)
	友公共惠期本基	(176)
	考式题解及点难点重	(187)

基本原理及公式	(187)
重点难点及解题方法	(188)
习题全解	(190)
第十一章 化学动力学	(200)
基本原理及公式	(200)
(1) 重点难点及解题方法	(203)
(1) 习题全解	(205)
第十二章 胶体化学	(242)
(1) 基本原理及公式	(242)
(1) 重点难点及解题方法	(243)
(1) 习题全解	(245)
(21)
(22)
(23)
(24)
(25)
(26)
(27)
(28)
(29)
(30)
(31)
(32)
(33)
(34)
(35)
(36)
(37)
(38)
(39)
(40)
(41)
(42)
(43)
(44)
(45)
(46)
(47)
(48)
(49)
(50)
(51)
(52)
(53)
(54)
(55)
(56)
(57)
(58)
(59)
(60)
(61)
(62)
(63)
(64)
(65)
(66)
(67)
(68)
(69)
(70)
(71)
(72)
(73)
(74)
(75)
(76)
(77)
(78)
(79)
(80)
(81)
(82)
(83)
(84)
(85)
(86)
(87)
(88)
(89)
(90)
(91)
(92)
(93)
(94)
(95)
(96)
(97)
(98)
(99)
(100)

第一章 气体的 pVT 关系

基本原理及公式

1. 理想气体状态方程

$$pV = nRT \Leftrightarrow pV_m = RT$$

$$\text{或 } pV = (m/M)RT$$

式中, $V_m = V/n$ 称为气体的摩尔体积

2. 理想气体混合物

$$(1) \text{ 摩尔分数 } x_B (\text{或 } y_B) \stackrel{\text{def}}{=} n_B / \sum_A n_A$$

$$(2) \text{ 质量分数 } \omega_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B / \sum_A m_A$$

$$(3) \text{ 体积分数 } \varphi_B \stackrel{\text{def}}{=} x_B V_{m,B}^* / \left(\sum_A x_A V_{m,A}^* \right)$$

式中 $V_{m,A}^*$ 表示一定温度、压力下纯气体 A 的摩尔体积。

$$(4) \text{ 摩尔质量 } M_{\text{mix}} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_B y_B M_B = \sum_B m_B / \sum_B n_B$$

3. 道尔顿定律

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。(适用于任意气体)

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

$$\text{对于理想气体 } p_B = n_B RT / V$$

4. 阿马加分体积定律

理想气体混合物的总体积 V 为各组分分体积 V_B^* 之和。

$$V = \sum_B V_B^*, V_B^* = n_B RT / p$$

$$5. y_B = n_B / n = V_B^* / V = p_B / p$$

此式仅适用于理想气体。

6. 范德华方程

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

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

7. 维里方程

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

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

式中 B, C, D, \dots 与 B', C', D', \dots 分别称为第二, 第三, 第四, \dots 维里系数, 均是温度 T 的函数。

8. 压缩因子

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

重点难点及解题方法

重点难点

1. 掌握理想气体的状态方程及微观模型。
2. 运用分压、分体积的概念作计算。
3. 掌握道尔顿定律及阿马加定律。
4. 理解实际气体 pVT 性质。
5. 应用范德华状态方程, 对应状态原理和压缩因子图作计算。

解题方法

1. 运用理想气体状态方程作相应计算

理想气体状态方程适用于理想气体和低压条件下的实际气体, 可用来计算 p, V, T, n 各量中的任何一项, 还可以求算气体密度和相对分子量。通常, 以下两个变形式也很常用。

$$pV = \frac{m}{M}RT, \quad pM = \rho RT$$

其中 M —相对分子量, ρ —气体密度, m —气体质量。

【例】 在室温下, 某盛氧气钢筒内氧气压力为 537.02 kPa, 若提用 160 dm³ (在 101.325 kPa 下占的体积) 的氧气后, 筒内压力降为 131.72 kPa, 设温度不变, 用理想气体状态方程估算钢筒的体积。

解 设氧气钢筒的体积为 V , 在一定的温度下, 瓶内氧气放出的物质的量:

$$n = \frac{\Delta p V}{RT} = \frac{p_2 V_2}{RT}$$

其中, Δp 为钢筒内氧气在放气前后的压力差

$$\text{即 } \Delta p = p(\text{始}) - p(\text{末}) = 537.02 - 131.72 = 405.3 (\text{kPa})$$

$$\text{故 } V = \frac{p_2 V_2}{\Delta p} = \frac{101.325 \times 160}{405.3} = 40.0 (\text{dm}^3)$$

2. 分压力, 分体积的应用

对于有关混合气体的计算, 我们经常用到道尔顿定律和阿马加定律。道尔顿定律告诉我们, 混合气体的总压等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生的压力总和。阿马加定律则表明, 理想气体混合物的体积具有加和性, 在相同温度下、压力下, 混合后的总体积等于混合前各组分的体积之和。

道尔顿定律表达式:

$$p_B = y_B p, \quad p = \sum_B p_B$$

阿马加定律表达式:

$$V = \sum_B V_B^*, \quad V_B^* = n_B RT / p$$

从原则上讲, 道尔顿定律和阿马加定律只适用于理想气体混合物, 不过对低压下的真实气体混合物也可近似适用, 经常被用来计算低压下真实气体混合物中某一组分的分压和分体积。

混合气体分压分体积综合式:

$$y_B = V_B^* / V = p_B / p$$

【例】 有 2 dm³ (在 101.325 kPa 下) 湿空气, 其中水蒸气的分压力为 12.33 kPa。设空气中 O₂ 与 N₂ 的体积分数分别为 0.21 和 0.79, 求 O₂ 与 N₂ 在湿空气中的分体积和分压力。

解 已知条件为 $V(\text{总})=2\text{dm}^3$, $p(\text{总})=101.325\text{ kPa}$, $p(\text{H}_2\text{O})=12.33\text{ kPa}$

$$y(\text{H}_2\text{O})=p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{总})=12.33/101.325=0.1217$$

$$y(\text{N}_2)=[1-y(\text{H}_2\text{O})]\times 0.79=0.6939$$

$$y(\text{O}_2)=[1-y(\text{H}_2\text{O})]\times 0.21=0.1844$$

在一定的温度、压力下,任一组分 B 的分体积 $V(\text{B})=V(\text{总})y(\text{B})$.

故有:

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

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

在一定的温度、体积下,任一组分 B 的分压力 $p(\text{B})=p(\text{总})y(\text{B})$.

故有:

$$p(\text{N}_2)=0.6939\times 101.325=70.309(\text{kPa})$$

$$p(\text{O}_2)=0.1844\times 101.325=18.684(\text{kPa})$$

3. 用压缩因子图计算实际气体

只要查得实际气体的临界参数,就可计算出某一确定状态下它的对比参数,然后利用普遍化压缩因子图,根据对比参数数值从图上查出相应的 Z 值,再代入压缩因子定义式:

$$Z=pV_m/RT$$

即可得出实际气体的 p、V、T 关系。

习题全解

1.1 物质的体膨胀系数 α_V 与等温压缩率 k_T 的定义如下:

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

试导出理想气体的 α_V , k_T 与压力、温度的关系。

解 理想气体状态方程为 $pV=nRT$

则 $V=nRT/p$

恒压下对 T 微分: $(\partial V/\partial T)_p=nR/p$

恒温下对 p 微分: $(\partial V/\partial p)_T=nR/p^2$

由已知定义:

$$\alpha_V = (\partial v/\partial T)_p/V = nR/(pV) = T^{-1}$$

$$k_T = -(\partial V/\partial p)_T/V = nRT/(p^2V) = pV/(p^2V) = p^{-1}$$

1.2 气柜内贮有 121.6 kPa, 27°C 的氯乙烯($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)气体 300m³, 若以每小时 90kg 的流量输往使用车间, 试问贮存的气体能用多少小时?

解 气柜内贮存气体总的物质的量为:

$$n = pV/RT = 121.6 \times 10^3 \times 300 / (0.3145 \times (273.15 + 27)) \text{ mol} = 1.4618 \times 10^4 \text{ mol}$$

$$\therefore M(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = [(2 \times 12.01 + 3 \times 1.008 + 35.45) \times 10^{-3}] \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 62.494 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

流量 $w = 90 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$

∴ 使用时间:

$$t = nM/w \\ = 1.4618 \times 10^4 \times 62.494 \times 10^{-3} / 90 \text{ h} = 10.15 \text{ h}$$

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 依题意可设甲烷为理想气体

$$M(\text{CH}_4) = 16.042 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\therefore \rho = \frac{pM}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 16.042 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 273.15} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 0.716 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

1.4 一抽成真空的球形容器,质量为 25.000 0g。充以 4℃ 水之后,总质量为 125.000 0g。若改充以 25℃, 13.33 kPa 的某碳氢化合物气体,则总质量为 25.016 3g。试估算该气体的摩尔质量。水的密度按 1 g·cm³ 计算。

解 球形容器的体积

$$V = \frac{m_{\text{水}}}{\rho_{\text{水}}} = \frac{(125 - 25) \times 10^{-3}}{1 \times 10^3} \text{ m}^3 = 10^{-4} \text{ m}^3$$

假设碳氢化合物气体为理想气体

则 其物质的量

$$n = \frac{pV}{RT} = [3.33 \times 10^3 \times 10^{-4} / 0.3145 \times (273.15 + 25)] \text{ mol} = 5.38 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$M = \frac{m_{\text{碳氢化合物}}}{n} = \frac{(25.0163 - 25.0000)}{5.38 \times 10^{-4}} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 30.30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.5 两个容积均为 V 的玻璃球泡之间有细管连接,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℃,忽略连接细管中气体体积,试求该容器内空气的压力。

解 设初始态气体压力为 p_0 ,温度为 T_0 ,加热后,整个系统气体压力变为 p_1 ,其加热温度为 T_1 ,对于整个封闭的空气系统来说,

$$n = p_0 \cdot 2V/RT_0 = p_1 V/RT_0 + p_1 V/RT_1$$

$$\therefore p_1 = 2p_0 \cdot T_0 \cdot T_1 / [T_0(T_1 + T_0)]$$

$$= 2 \times 101.324 \times 273.15 \times 373.15 / [273.15 \times (273.15 + 373.15)] \text{ kPa}$$

$$= 117.003 \text{ kPa}$$

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

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 由理想气体状态方程

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

∴ 实际气体仅当压力趋于零时,才可视为理想气体

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

作 $\frac{\rho}{p} - p$ 图如图 1-1 所示。

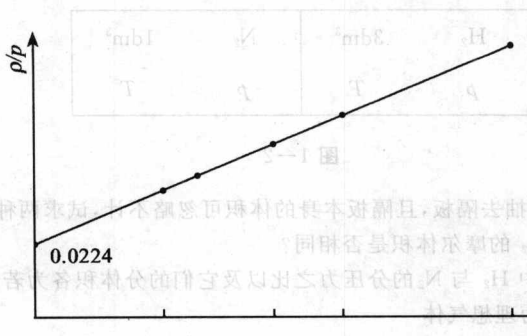


图 1-1

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

$$M = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho RT}{p} \right) = 50.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.7 今有 20°C 的乙烷-丁烷混合气体, 充入一抽成真空的 200cm³ 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 7g. 试求该混合气体中两种组分的摩尔分数及分压力.

解 假设乙烷、丁烷均为理想气体, 满足理想气体状态方程

$$\begin{cases} n_{\text{乙烷}} + n_{\text{丁烷}} = \frac{pV}{RT} \\ n_{\text{乙烷}} \cdot M_{\text{乙烷}} + n_{\text{丁烷}} \cdot M_{\text{丁烷}} = m \end{cases}$$

代入: $M_{\text{乙烷}} = 30.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{丁烷}} = 58.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$V = 200 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, $p = 101.325 \text{ kPa}$, $T = 293.15 \text{ K}$

解方程: $\begin{cases} n_{\text{乙烷}} = 0.003335 \text{ mol} \\ n_{\text{丁烷}} = 0.004980 \text{ mol} \end{cases}$

$$\therefore y_{\text{乙烷}} = \frac{n_{\text{乙烷}}}{n_{\text{乙烷}} + n_{\text{丁烷}}} = \frac{0.003335}{0.003335 + 0.004980} = 0.4011$$

$$y_{\text{丁烷}} = 0.5989$$

$$p_{\text{乙烷}} = y_{\text{乙烷}} \cdot p = (0.4011 \times 101.325) \text{ kPa} = 40.64 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{丁烷}} = 60.68 \text{ kPa}$$

1.8 试证明理想混合气体中任一组分 B 的分压力 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 对理想气体混合物来说,

$$p = \sum_B n_B RT/V$$

$$\text{又} \because y_B = n_B / \sum_B n_B$$

$$p_B = y_B p$$

$$\therefore p_B = (n_B / \sum_B n_B) \cdot \sum_B n_B RT/V = n_B RT/V$$

可知组分 B 的压力 p_B 等于其在同温度和同体积下的压力.

1.9 如图 1-2 所示一带隔板的容器中, 两侧分别有同温同压的氢气与氮气, 二者均可视为理想气体.

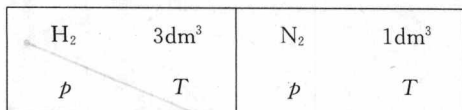


图 1-2

- (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 的分压力之比以及它们的分体积各为若干?

解 (1) 已知 H₂ 和 N₂ 均为理想气体

$$\text{则 } n_{\text{H}_2}/n_{\text{N}_2} = V_{\text{H}_2}/V_{\text{N}_2} = 3/1$$

混合前气体压力

$$p_1 = \frac{n_{\text{N}_2} RT}{V_{\text{N}_2}} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{V_{\text{H}_2}}$$

混合后,气体总压力为

$$p_2 = (n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2}) \cdot RT / (V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2}) = \frac{4n_{\text{N}_2} \cdot RT}{4V_{\text{N}_2}} = \frac{n_{\text{N}_2} RT}{V_{\text{N}_2}}$$

即两种气体混合后压力不变。

(2) 隔板抽去前后, H₂ 和 N₂ 的摩尔体积不变。

$$(3) \because y_{\text{H}_2} = 3/4 \quad y_{\text{N}_2} = 1/4$$

$$\therefore p_{\text{H}_2}/p_{\text{N}_2} = y_{\text{H}_2} \cdot p / (y_{\text{N}_2} \cdot p) = 3$$

H₂ 的分体积

$$V'_{\text{H}_2} = y_{\text{H}_2} \cdot V = \left(\frac{3}{4} \times 4\right) \text{dm}^3 = 3\text{dm}^3$$

$$\text{同理 } V'_{\text{N}_2} = y_{\text{N}_2} \cdot V = \left(\frac{1}{4} \times 4\right) \text{dm}^3 = 1\text{dm}^3$$

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 下,用水吸收其中的氯化氢,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 C₂H₃Cl 及 C₂H₄ 的分压力。

解 \because 总压力恒定, $p_{\text{总}} = 101.325 \text{ kPa}$

\therefore 洗涤后氯乙烯和乙烯的分压力之和为

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

$$\text{而 } p_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}} = y_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}} p = \left(\frac{0.89}{0.89+0.02} \times 98.655\right) \text{ kPa} \\ = 96.487 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = p - p_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}} = (98.655 - 96.487) \text{ kPa} \\ = 2.168 \text{ kPa}$$

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 在恒温,体积不变的情况下,每次通 N₂ 前后, O₂ 的分压保持不变。每次排气前后, O₂ 的摩尔分数不变。空气中 $y_0(\text{O}_2) = 1/5 = 0.2$

设原有空气的压力为 p_0 , 每次通入 N₂ 后, 压力为 $4p_0$

第一次置换后,

$$y_1(\text{O}_2) = y_0(\text{O}_2) p_0 / 4 p_0 = 0.2 / 4$$

$$p_1(\text{O}_2) = y_1(\text{O}_2) \cdot p_0$$

第二次置换后,

$$y_2(\text{O}_2) = p_1(\text{O}_2) / 4 p_0 = y_1(\text{O}_2) \cdot p_0 / 4 p_0 = 0.2 / 4^2$$

$$p_2(\text{O}_2) = y_2 \cdot p_0$$

第三次置换后,

$$y_3(\text{O}_2) = p_2(\text{O}_2) / 4 p_0 = y_2 \cdot p_0 / 4 p_0 = 0.2 / 4^3 = 3.125 \times 10^{-3}$$

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 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的范德华常数

$$a = 0.364 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 4.267 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由范德华方程:

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

$$\therefore p = RT / (V_m - b) - a / V_m^2$$

$$= \left[8.3145 \times (40 + 273.15) / (0.381 \times 10^{-3} - 4.267 \times 10^{-5}) - \frac{0.364}{(0.381 \times 10^{-3})^2} \right] \text{ kPa}$$

$$= 5188.14 \text{ kPa}$$

与实验值的相对误差为

$$\frac{5188.14 - 5066.3}{5066.3} \times 100\% = 2.4\%$$

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 以理想气体状态方程计算时:

$$V_m = RT / p = [8.3145 \times 273.15 / 40530 \times 10^3] \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 56.034 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

以范德华方程计算时

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

$$\text{即 } pV_m^3 - (bp + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0$$

$\therefore \text{N}_2(\text{g})$ 的范德华常数:

$$a = 0.1408 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \quad b = 3.913 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 273.15 \text{ K} > T_c \quad p = 40530 \text{ kPa}$$

代入即得:

$$4.053 \times 10^7 (V_m / \text{m}^3)^3 - 3857.045 (V_m / \text{m}^3)^2 + 0.1408 (V_m / \text{m}^3) - 5.509 \times 10^{-6} = 0.$$

令上式等于 $f(V_m)$,

$$f(V_m) = 12.159 \times 10^7 (V_m / \text{m}^3)^3 - 7714.09 (V_m / \text{m}^3)^2 + 0.1408$$

$$\text{设 } V_{m,0} = 7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{m,1} = V_{m,0} - \frac{f(V_{m,0})}{f'(V_{m,0})} = (7.03 \times 10^{-5} - \frac{-5.9 \times 10^{-7}}{0.73629}) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 7.1107 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

经 5 次迭代, 可得

$$V_m = 73.077 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 73.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

先将范德华方程整理成

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

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

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

解 $\because 0 < b \ll V_m \therefore -1 < b/V_m < 1$

将 $1/(1-b/V_m)$ 按幂级数形式展开, 得

$$1/(1-b/V_m) = 1 + (b/V_m) + (b/V_m)^2 + \dots$$

将其代入范德华方程.

$$p = (RT/V_m) \{ 1 + (b/V_m) + (b/V_m)^2 + \dots \} - a/V_m^2$$

$$pV_m = RT \{ 1 + (b-a/RT)/V_m + b^2/V_m^2 + \dots \}$$

\therefore 维里方程:

$$pV_m = RT \{ 1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + \dots \}$$

比较可得

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

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

$$T_B = a/(bR)$$

式中 a, b 为范德华常数.

解 波义尔温度的定义为:

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

由范德华方程

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

$$\text{即 } pV_m = V_m RT / (V_m - b) - a/V_m$$

将上式在 $T = T_B$ 下对 p 微分:

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

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

$$\therefore \lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{RT_B}{V_m - b} - \frac{RT_B V_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} = 0$$

\therefore 在波义尔温度 T_B 下 $(\partial V_m / \partial p)_{T_B} \neq 0$

$$\therefore \frac{RT_B}{V_m - b} - \frac{RT_B V_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} = 0$$

$$T_B = \frac{a \cdot (V_m - b)^2}{bR \cdot V_m^2} = \frac{a}{bR} \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)^2$$

$\therefore b \ll V_m \quad \therefore 1 - b/V_m \approx 1$

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.

解 由已知 25°C 时, 水的分压为

$$p(25^\circ\text{C}) = 3.17 \text{ kPa}$$

$$y(25^\circ\text{C}) = \frac{p(25^\circ\text{C})}{p} = \frac{3.17}{138.7} = 0.02286$$

$$10^\circ\text{C} \text{ 时水的分压为 } p(10^\circ\text{C}) = 1.23 \text{ kPa}$$

$$y(10^\circ\text{C}) = \frac{p(10^\circ\text{C})}{p} = \frac{1.23}{138.7} = 0.008868$$

以 1 mol 干乙炔气体的研究对象,

$$y(25^\circ\text{C}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C})}{1+n(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C})} = 0.02286$$

$$\therefore n(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) = \frac{y(25^\circ\text{C})}{1-y(25^\circ\text{C})} \text{ mol} = \frac{0.02286}{1-0.02286} \text{ mol} = 0.02339 \text{ mol}$$

$$\text{同理 } n(\text{H}_2\text{O}, 10^\circ\text{C}) = \frac{y(10^\circ\text{C})}{1-y(10^\circ\text{C})} \text{ mol} = \frac{0.008868}{1-0.008868} \text{ mol} = 0.008947 \text{ mol}$$

\therefore 凝结出的水的物质的量为

$$n(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) - n(\text{H}_2\text{O}, 10^\circ\text{C}) = (0.02339 - 0.008947) \text{ mol} = 0.01444 \text{ mol}$$

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。若把这容器移至 373.15 K 的沸水中,试求容器中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 已知 300 K 时,水的饱和蒸气压为

$$p_1(\text{H}_2\text{O}) = 3.567 \text{ kPa}$$

此时容器中空气的分压为

$$p_1(\text{空}) = p_1 - p_1(\text{H}_2\text{O}) = (101.325 - 3.567) \text{ kPa} = 97.758 \text{ kPa}$$

恒容加热至 373.15 K 后

$$p_2(\text{空})/p_1(\text{空}) = T_2/T_1$$

$$\text{即 } p_2(\text{空}) = \frac{T_2 \cdot p_1(\text{空})}{T_1} = \frac{373.15 \times 97.758}{300} \text{ kPa} = 121.595 \text{ kPa}$$

而此时, $p_2(\text{H}_2\text{O}) = p_2^*(\text{H}_2\text{O}) = 101.325 \text{ kPa}$

$$\therefore p_2 = p_2(\text{H}_2\text{O}) + p_2(\text{空}) = (101.325 + 121.595) \text{ kPa} = 222.92 \text{ kPa.}$$

1.18 把 25°C 的氧气充入 40 dm³ 的氧气钢瓶中,压力达 202.7 × 10² kPa。试用普遍化压缩因子图求钢瓶中氧气的质量。

解 由附录查得氧气的 $t_c = -118.57^\circ\text{C}$

$$p_c = 5043 \text{ kPa}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{237.15 + 25}{-118.57 + 237.15} = 1.9288$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{202.7 \times 10^2}{5043} = 4.0194$$

在压缩因子图, $p_r = 4.02$ 处作垂线与 $T_r = 1.9$ 线相交,可得 $Z = 0.9$

由 $pV = ZnRT$

$$\text{可得 } n = \frac{pV}{ZRT} = \frac{202.7 \times 10^2 \times 40 \times 10^{-3}}{0.9 \times 8.3145 \times 298.15} \text{ mol} = 363.41 \text{ mol}$$

$$m = nM_{\text{O}_2} = (363.41 \times 32 \times 10^{-3}) \text{ kg} = 11.63 \text{ kg}$$

1.19 300 K 时 40 dm³ 钢瓶中贮存乙烯的压力为 146.9 × 10² 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 由教材附录查得,乙烯的临界温度和临界压力

$$T_c = (9.19 + 273.15) \text{ K} = 282.34 \text{ K}$$

$$p_c = 5.039 \times 10^3 \text{ kPa}$$

$$T_r = T/T_c = 300/282.34 = 1.063$$

$$p_r = p/p_c = 146.9 \times 10^2 / (5.039 \times 10^3) = 2.915$$

在压缩因子图中,由 T_r, p_r 可查得,

$$Z = 0.45$$

则钢瓶中乙烯总的物质的量为

$$n_{\text{总}} = pV/(ZRT)$$

$$= [146.9 \times 10^5 \times 40 \times 10^{-3} / (0.45 \times 8.3145 \times 300)] \text{ mol} = 523.49 \text{ mol}$$

提用乙烯的物质的量可视为理想气体

$$n_{\text{提}} = p_1 V_1 / RT = [101.325 \times 10^3 \times 12 / (8.3145 \times 300)] \text{ mol}$$

$$= 487.46 \text{ mol}$$

钢瓶中剩余乙烯的物质的量为

$$n_{\text{剩}} = n_{\text{总}} - n_{\text{提}} = (523.49 - 487.46) \text{ mol}$$

$$= 36.03 \text{ mol}$$

$$p_{\text{剩}} = \frac{Z_1 n_{\text{剩}} RT}{V} = Z_1 \frac{36.03 \times 8.3145 \times 300}{40 \times 10^{-3}} \text{ Pa}$$

$$= 2.247 \times 10^6 Z_1 \text{ Pa}$$

$$\text{又 } p_r = \frac{p_{\text{剩}}}{p_c} = \frac{2.247 \times 10^6}{5.039 \times 10^3} Z_1 = 0.4459 Z_1$$

在压缩因子图上作出 $p_r - Z$ 线图,与 $T_r = 1.063$ 的等对比温度线的交点,可得

$$Z_1 = 0.88$$

$$\therefore p_{\text{剩}} = 2.247 \times 10^6 \times 0.88 \text{ Pa} = 1977 \text{ kPa}$$