



华腾教育
HUA TENG EDUCATION

高等学校教材经典同步辅导丛书数理类
配高教社《物理化学》第五版 傅献彩 沈文霞等编

Physical Chemistry

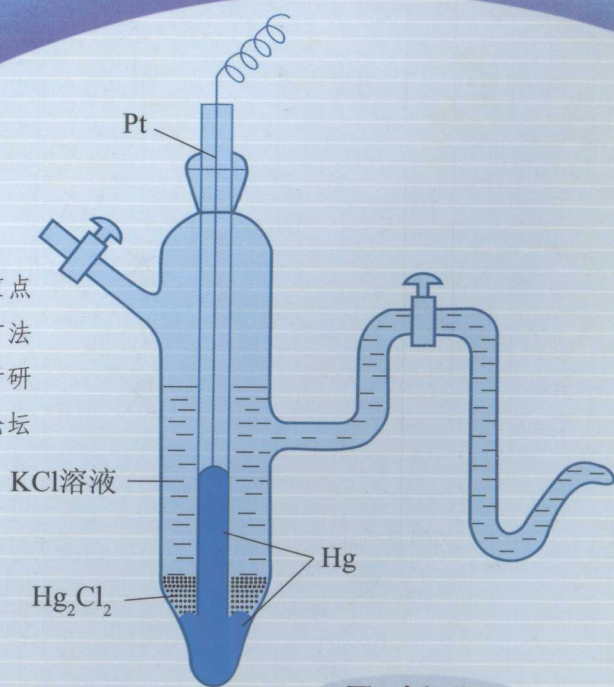
华腾教育教学与研究中心
丛书主编 清华大学 高玉斌
本书主编 清华大学 张霄鹏

物理化学

(第五版) 上、下册合订本

同步辅导及习题全解

- ◆ 紧贴教材: 学习点拨 知识归纳 精讲重点
- ◆ 课后习题: 分析要点 精准解答 总结方法
- ◆ 应考必备: 突出考点 经典试题 联系考研
- ◆ 网络增值: 资料下载 海量试题 互动论坛



中国矿业大学出版社

最新版

高等学校教材经典同步辅导丛书

物 理 化 学

(第五版)

同步辅导及习题全解

华腾教育教学与研究中心

丛书主编 清华大学 高玉斌

本书主编 清华大学 张霄鹏

中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学(第五版)同步辅导及习题全解 张霄鹏主
编. — 徐州:中国矿业大学出版社,2007.2
(高等学校教材经典同步辅导丛书)
ISBN 978-7-81107-503-9
I. 物… II. 张… III. 物理化学—高等学校—教学参考
资料—IV. O61
中国版本图书馆(CIP)数据核字(2007)第022445号

书 名 物理化学(第五版)同步辅导及习题全解
主 编 张霄鹏
责任编辑 罗 浩
出版发行 中国矿业大学出版社
(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 北京市昌平百善印刷厂
经 销 新华书店
开 本 787×1092 1/16 本册印张 21 本册字数 564千字
版次印次 2007年2月第1版 2007年2月第1次印刷
总 定 价 80.20元(共四册)

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

高等学校教材

经典同步辅导丛书编委会

主任：清华大学 王 飞
副主任：清华大学 夏应龙
中国矿业大学 李瑞华

编委(按姓氏笔画排序):

王 焯	王雷荣	甘 露	史雯菲
吕现杰	朱凤琴	刘小燕	刘传平
刘桂波	刘胜志	刘晓晶	刘淑红
苏昌景	李凤军	李 波	李晓红
李海燕	李雅平	李燕平	张旭东
张守臣	张 迪	张鹏林	张 慧
陆 扬	陈晓东	陈 磊	范登峰
孟庆芬	赵 勇	侯信真	聂飞平
顾 妍	郭 江	魏 馨	魏文晋

前言

PREFACE

《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的考试课程。南京大学化学化工学院编写的《物理化学》(第五版)(上、下册)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好这门课程,掌握更多知识,我们根据多年的教学经验编写了这本与此教材配套的《物理化学同步辅导及习题全解》。本书旨在使广大读者理解基本概念,掌握基本知识,学会基本解题方法与解题技巧,提高应试能力。本书作为一种辅助性的教材,具有较强的针对性、启发性、指导性和补充性的特点。考虑到读者的不同情况,我们在内容上做了以下安排:

1. 知识点归纳:串讲概念,总结性质和定理,使知识全面系统,便于掌握。

2. 典型例题与解题技巧:精选各类题型,涵盖本章所有重要知识点,对题目进行深入、详细的讨论与分析,并引导学生思考问题、能够举一反三,拓展思路。

3. 历年考研真题评析:精选历年考研真题进行深入的讲解。

4. 课后习题全解:本书给出了南京大学化学化工学院编写的《物理化学》(第五版)(上、下册)的各章习题的答案。我们不仅给出了详细的解题过程,而且我们还依照题目的类型对题目做了总结,以便让大家更好的掌握知识。

我们衷心希望本书提供的内容能够对读者在掌握课程内容、提高解题能力上有所帮助。同时,由于编者的水平有限,本书难免出现不妥之处,恳请广大读者批评指正。

华腾教育教学与研究中心

目 录

CONTENTS

第一章 气体	1
知识点归纳	1
典型例题与解题技巧	5
历年考研真题评析	7
课后习题全解	7
第二章 热力学第一定律	21
知识点归纳	21
典型例题与解题技巧	26
历年考研真题评析	32
课后习题全解	33
第三章 热力学第二定律	52
知识点归纳	52
典型例题与解题技巧	56
历年考研真题评析	62
课后习题全解	64
第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用	80
知识点归纳	80
典型例题与解题技巧	86
历年考研真题评析	89
课后习题全解	89

第五章 相平衡	101
知识点归纳	101
典型例题与解题技巧	107
历年考研真题评析	110
课后习题全解	112
第六章 化学平衡	130
知识点归纳	130
典型例题与解题技巧	132
历年考研真题评析	135
课后习题全解	136
第七章 统计热力学基础	155
知识点归纳	155
典型例题与解题技巧	160
历年考研真题评析	161
课后习题全解	161
第八章 电解质溶液	176
知识点归纳	176
典型例题与解题技巧	178
历年考研真题评析	179
课后习题全解	179
第九章 可逆电池的电动势及其应用	194
知识点归纳	194
典型例题与解题技巧	197
历年考研真题评析	198
课后习题全解	199
第十章 电解与极化作用	225
知识点归纳	225
典型例题与解题技巧	226

历年考研真题评析	227
课后习题全解	227
第十一章 化学动力学基础(一)	239
知识点归纳	239
典型例题与解题技巧	241
历年考研真题评析	243
课后习题全解	244
第十二章 化学动力学基础(二)	270
知识点归纳	270
典型例题与解题技巧	272
历年考研真题评析	274
课后习题全解	274
第十三章 表面物理化学	292
知识点归纳	292
典型例题与解题技巧	295
历年考研真题评析	297
课后习题全解	298
第十四章 胶体分散系统和大分子溶液	308
知识点归纳	308
典型例题与解题技巧	311
历年考研真题评析	312
课后习题全解	313

第一章

气 体



知识点归纳

一、气体分子动理论

1. 理想气体的状态方程式

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

其中 R 是摩尔气体常数, 等于 $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

2. 气体分子运动的微观模型

- (1) 气体是大量分子的集合体。
- (2) 气体分子不断地作无规则的运动, 均匀分布在容器之中。
- (3) 分子彼此的碰撞以及分子与器壁的碰撞是完全弹性的(即在碰撞前后总动量不损失)。

3. 几个经验定律

(1) Boyle - Marriote 定律

定温条件下一定量的气体, 体积与压力成反比

$$pV = C(\text{常数}) \quad (1.2)$$

(2) Charles - Gay - Lussac 定律

定量气体、定压条件下, 体积与 T 成正比

$$V_i = C'T(C' \text{ 为常数}) \quad (1.3)$$

(3) Avogadro 定律

同温、同压条件下, 同体积的各种气体所含有的分子数相同。

(4) Dalton 分压定律

在定温下混合气体的总压等于各气体分压之和。

$$p = \sum_i p_i, \quad p_i = \frac{n_i}{V}RT \quad (1.4)$$

(5) Amagat(阿马格) 分体积定律

在一定的 T, p 时, 混合气体的体积等于组成该混合气体的各组分的分体积之和



$$V = \sum_i V_i, \quad V_i = \frac{n_i}{p} RT \quad (1.5)$$

二、分子运动的速率分布

$$1. \quad \frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \quad (1.6)$$

代表分子速率介于 $v \sim (v + dv)$ 之间的分子占总分子中的分数。

$$2. \quad \frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) E^{\frac{1}{2}} dE \quad (1.7)$$

代表分子能量处在 $E \sim (E + dE)$ 之间的分子占总分子中的分数。

$$3. \quad \frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \text{ (假定分子只在一个平面上运动)} \quad (1.8)$$

代表能量超过 E 的分子占总分子中的分数。

$$4. \quad \frac{N_{E_2 \rightarrow \infty}}{N_{E_1 \rightarrow \infty}} = \exp\left(-\frac{(E_2 - E_1)}{kT}\right) \text{ (假定分子只在一个平面上运动)} \quad (1.9)$$

代表能量超过 E_2 与能量超过 E_1 的分子数的比值。

5. Maxwell 速率分布曲线上最高点所对应的速率称之为最概然速率 (v_m)。

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (1.10)$$

$$\text{或} \quad v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \text{ (} M \text{ 为气体的摩尔质量)} \quad (1.11)$$

所有分子速率的数学平均值, 叫做分子的数学平均速率 (v_n)。

$$v_n = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (1.12)$$

$$\text{或} \quad v_n = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1.13)$$

分子速率的统计平均值, 叫做根均方速率 (u)。

$$u = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (1.14)$$

$$\text{或} \quad u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1.15)$$

这三种速率之比为:

$$v_m : v_n : u = \sqrt{\frac{2kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1 : 1.128 : 1.224 \quad (1.16)$$

三、气体分子在重力场中的分布

1. Boltzman(玻耳兹曼)公式

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \text{ 或 } p = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \quad (1.17)$$

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \text{ 或 } n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \quad (1.18)$$

2. 它指出了分子在重力场的分布规律, 指出压力、密度、单位体积中的分子数与高度的关系。



四、分子的碰撞频率与平均自由程

1. 在分子的每两次连续碰撞之间所经过的路程叫做自由程 (free path), 用 l 表示。自由程也是在不断地无规则地改变着, 其平均值叫做平均自由程 (mean free path), 用 \bar{l} 表示。

$$\bar{l} = \frac{v_a}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{0.707}{\pi d^2 n} \quad (1.19)$$

2. 一个分子移动, 其他分子不动, 移动着的分子在单位时间内与其他分子相碰的次数 (z')。

$$z' = \sqrt{2}v_a \pi d^2 n \quad (1.20)$$

3. 单位时间、单位体积中分子平均相碰撞的总次数 z 应为

$$z = \frac{1}{2}nz' = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi d^2 n^2 v_a \quad (1.21)$$

$$z = \frac{2}{\sqrt{3}\pi}n^2 \pi d^2 u = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (1.22)$$

4. 如果系统是由 A、B 两种分子构成的, 其表达式为

$$z = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} n_A n_B \quad (1.23)$$

式中, d_{AB} 代表 A、B 分子的有效半径之和, μ 代表折合质量 (reduced mass)。

$$d_{AB} = \frac{d_A}{2} + \frac{d_B}{2} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \quad (1.24)$$

不同分子的碰撞与化学反应的速率直接有关。

5. 分子与器壁的碰撞频率

$$z = \frac{z''}{L} = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1.25)$$

式中, z'' 代表单位时间与单位面积器壁的碰撞频率。

6. 分子的隙流

- (1) 分子的隙流速度

$$v' = n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} = n\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (1.26)$$

- (2) Graham (格拉罕姆) 的隙流定律

$$\frac{v'_A}{v'_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (1.27)$$

式中 v'_A 、 v'_B 分别为气体 A 和 B 的隙流速率。

- (3) 隙流定律可以用来求气体的摩尔质量。

五、实际气体

1. Boyle 温度 T_B (Boyle temperature)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} = 0 \quad (1.28)$$

2. van der Waals 气体

- (1) van der Waals (范德华) 方程式。

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1.29)$$



(2) 对范德华方程式的说明

① 它在修正理想气体状态方程时,在体积和压力项上分别提出了两个具有物理意义的修正因子 a 和 b ,这两个因子揭示了真实气体与理想气体有差别的根本原因。

$$\textcircled{2} \text{ 第一个校正是分子自身体积的校正因素项 } b \quad b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (1.30)$$

$$\textcircled{3} \text{ 第二个校正是分子间引力的校正因素项 } a \quad a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (1.31)$$

④ 在高温时,分子间的互相吸引可以忽略,即含 a 的项可以略去,得到

$$pV_m = RT + bp \quad (1.32)$$

在低温时,反映分子间的引力项 a 不能忽略。若气体同时又处于相对低压范围,则由于气体的体积大,含 b 的项可以略去,因此可以写为

$$pV_m = RT - \frac{a}{V_m} \quad (1.33)$$

(3) van der Waals 气体的 Boyle 温度 T_B 。

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad (1.34)$$

3. 其它状态方程。

$$(1) \text{ Dieterici(迭特夕) 方程式 } p = \frac{RT}{V_m - b} \exp\left(\frac{a}{RTV_m^2}\right) \quad (1.35)$$

$$(2) \text{ Berthelot(贝塞罗) 方程式 } p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2} \quad (1.36)$$

$$(3) \text{ Callendar(卡兰达) 方程 } V = b - \frac{RT}{p} - \frac{A}{R} \cdot \frac{1}{T^n} \quad (1.37)$$

(4) Kammerlingh-Onnes(卡末林-昂尼斯) 公式

$$pV = A + Bp + Cp^2 + \dots \quad (1.38, a)$$

$$\text{或} \quad pV = A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \dots \quad (1.38, b)$$

式中 $A, B, C \dots$ 或 $A', B', C' \dots$ 称为第一、第二、第三 Virial 系数 (Virial coefficient), 它们都是温度的函数。对不同的气体有不同的 Virial 系数, 通常可由实测的 p, V, T 数据拟合得出。

4. 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) 临界温度 每种液体存在一个特殊温度 T_c , 该温度以上无论加多大压力, 都不可能使气体液化, 该温度称临界温度。

(3) 临界压力 在临界温度时使气体液化所需要的最小压力称为临界压力 p_c 。

(4) 临界摩尔体积 临界温度、临界压力下的摩尔体积, 符号 $V_{m,c}$ 。

(5) 临界参数 $T_c, p_c, V_{m,c}$ 的统称。

(6) 临界状态 临界温度, 临界压力下的状态。

$$(7) \text{ van der Waals 气体的临界常数求法 } \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

5. 对比状态和对比状态定律

$$(1) \quad \pi = \frac{p}{p_c}, \beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}, \tau = \frac{T}{T_c} \quad (1.39)$$



π 称为对比压力 (reduced pressure), β 称为对比体积 (reduced volume), τ 称为对比温度 (reduced temperature)。

(2) 对比状态定律

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau \quad (1.40)$$

任何适于 *van der Waals* 公式的气体都能满足上式,且在相同的对比温度和对比压力之下,就有相同的对比容积。

6. 压缩因子图

(1) 压缩因子

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} \quad (1.41)$$

(2) Z 的大小反应实际气体与理想气体的差异,理想气体 $Z = 1$,对于非理想气体,则 $Z \neq 1$ 。当 $Z < 1$ 时,表示在同温、同压下 pV_m 的实测值小于按理想气体公式计算的值,表示实际气体较易压缩,当 $Z > 1$ 时,情况则相反。

(3) 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如图 1.1 所示。

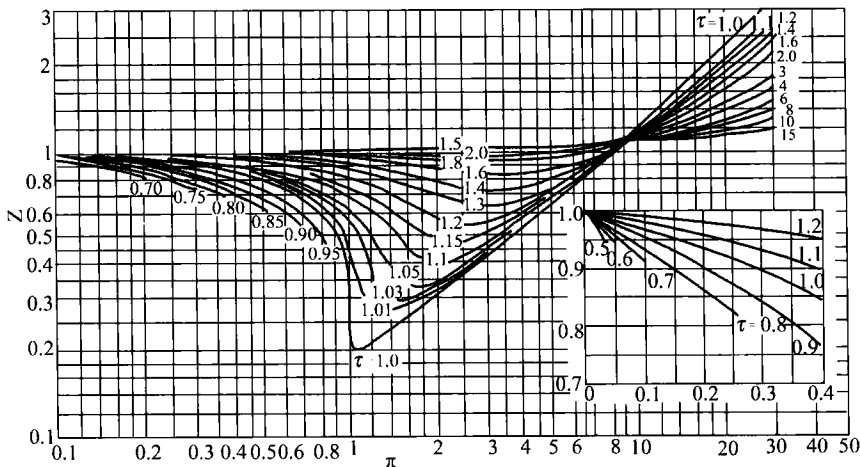


图 1.1

典型例题与解题技巧

【例 1】 已知两种物质的混合气体,在容积为 $0.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的容器中,气体混合物的总质量为 $0.4 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 。容器内的温度为 298 K ,压力为 $100 \times 10^3 \text{ Pa}$,计算两种组分的摩尔分数及分压。
($M_1 = 30 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_2 = 58 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

解题分析 此题的考点是 Dalton 分压定律,不仅要掌握其定律内容,而且要了解其不同形式,尤其是 $\frac{p_i}{p} = x_i$ 。

解题过程 两气体为理想气体,总的物质质量为:

$$n_{\text{总}} = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \times 0.2 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} \text{ mol} = 8.07 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



$$\begin{cases} n_1 + n_2 = n_g \\ n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2 = m \end{cases}$$

代入数据,求解: $n_1 = 2.43 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $n_2 = 5.64 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 0.3011$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 0.6989$$

$$p_1 = px_1 = 30110 \text{ Pa}$$

$$p_2 = px_2 = 69890 \text{ Pa}$$

【例 2】 1 mol N_2 在 273 K 时的体积为 224 cm^3 , 计算其压力:

(1) 用理想气体状态方程;

(2) 用 van der Waals 方程。

解题分析 此题涵盖了两个知识点,即理想气体状态方程 $pV = nRT$ 和范德华方程 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ 的理解与应用。在应用 van der Waals 方程时,应先查出其相应的 2 个修正因子,再计算。

解题过程 (1) $p = \frac{nRT}{V} = 10.13 \times 10^6 \text{ Pa} = 10.13 \text{ MPa}$

(2) N_2 的 van der Waals 参数

$$a = 0.141 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 0.0391 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{N}_2 \text{ 摩尔体积} \quad V_m = 224 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 van der Waals 方程

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

$$\text{得} \quad p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = 9.47 \times 10^6 \text{ Pa} = 9.47 \text{ MPa}$$

注 注意其中单位

【例 3】 计算 1 mol NH_3 气在温度为 473 K、体积为 $0.311 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 时的压力。其中 NH_3 的 $T_c = 405.5 \text{ K}$, $p_c = 112.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。分别用

(1) 理想气体状态方程;

(2) 普遍化压缩因子图。

解题分析 重点考查对普遍化压缩因子图的理解与应用。

解题过程 (1) 用理想气体状态方程

$$p = \frac{nRT}{V} = 12.6 \times 10^6 \text{ Pa} = 12.6 \text{ MPa}$$

(2) 用普遍化压缩因子图

$$T_c = 405.5 \text{ K}, \tau = \frac{T}{T_c} = \frac{473 \text{ K}}{405.5 \text{ K}} = 1.166$$

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

在普遍化压缩因子图(图 1.1)上,作 $Z = 0.892 p_r$ 的直线,它与 $T_r = 1.166$ 的 $Z - p_r$ 曲线交点所对应的 $p_r = 0.90$ 。



故 $p = p_r p_c = 0.90 \times 112.8 \times 10^5 \text{ Pa} = 10.2 \times 10^6 \text{ Pa} = 10.2 \text{ MPa}$

历年考研真题评析

【题 1】 (1998 年北京化工大学试题) 两种不同气体, 处于对比状态, 则它们的 ()。

- A. 压力相同 B. 温度相同
C. 压缩因子相同 D. pV_m 相同

解题分析 此题考查对对比状态的理解。由于 $Z = Z_c \frac{p\beta}{\tau}$, Z_c 为常数。

解题过程 应选 C。

【题 2】 (2001 年西安工程科技学院试题) 理想气体可以看做实际气体在 () 下的极限情况表现的共性。

解题分析 此题考查理想气体与实际气体的关系。

解题过程 应填“高温低压”。

课后习题全解

1. (1) 在 0°C 及 101.325 kPa 下, 纯干空气的密度为 $1.293 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求空气的表现摩尔质量;
(2) 在室温下, 某氮气钢瓶内的压力为 538 kPa , 若放出压力为 100 kPa 的氮气 160 dm^3 , 钢瓶内的压力降为 132 kPa , 试估计钢瓶的体积。设气体近似作为理想气体处理。

解 (1) 根据理想气体方程

$$pV = nRT$$

则

$$\rho V = \frac{\rho V}{M} RT$$

$$M = \frac{\rho RT}{p} = 29.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以空气的表现摩尔质量为 $29.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 根据 Dalton 分压定律, 在相同体积, 相同压力条件下

$$p_{\text{总}} = p_{\text{前}} + p_{\text{后}}$$

$$p_{\text{前}} = p_{\text{总}} - p_{\text{后}} = (538 - 132) \text{ kPa} = 406 \text{ kPa}$$

根据理想气体方程, 有

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \text{ 则}$$

$$V_1 = \frac{p_2 V_2}{p_1} = \frac{100 \times 160}{406} \text{ dm}^3 = 39.4 \text{ dm}^3$$

因此钢瓶体积为 39.4 dm^3 。

2. 两个体积相同的烧瓶中间用玻管相通, 通入 0.7 mol 氮气后, 使整个系统密封。开始时, 两瓶的温度相同, 都是 300 K , 压力为 50 kPa , 今若将一个烧瓶浸入 400 K 的油浴内, 另一烧瓶的温度保持不变, 试计算两瓶中各有氮气的物质的量和温度为 400 K 的烧瓶中气体的压力。

解 由已知得两烧瓶中均有 $n = 0.7 \div 2 = 0.35 (\text{mol})$ 的氮气。

根据理想气体方程

$$pV = nRT$$

则烧瓶的体积为

$$V = \frac{nRT}{p} = 17.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

当将一个烧瓶浸入 400 K 油浴中,另一烧瓶为 300 K,当两烧瓶平衡后,两烧瓶的压力相等。如图 1.2 又因为两边烧瓶体积也相等,有

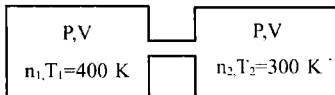


图 1.2

$$n_1 T_1 = n_2 T_2$$

充入氮气的总量为 0.7 mol,因此 $n_2 = 0.7 - n_1$,代入上式得

$$n_1 T_1 = (0.7 - n_1) T_2 \quad T_1 = 400 \text{ K} \quad T_2 = 300 \text{ K}$$

所以

$$n_1 = 0.3 \text{ mol}, n_2 = 0.4 \text{ mol}$$

在 400 K 烧瓶中的压力为

$$p = \frac{n_1 RT_1}{V} = 57 \times 10^3 \text{ Pa}$$

得出 400 K 烧瓶中氮气含量为 0.3 mol,压力为 57 kPa,另一烧瓶中有氮气 0.4 mol。

3. 在 293 K 和 100 kPa 时,将 He(g) 充入体积为 1 dm³ 的气球内。当气球放飞后,上升至某一高度,这时的压力为 28 kPa,温度为 230 K,试求这时气球的体积是原体积的多少倍?

解 开始时气球体内压力温度与外界相等,则 $p_1 = 100 \text{ kPa}, T_1 = 293 \text{ K}, V_1 = 1 \text{ dm}^3$,

当上升至某一高度,则

$$p_2 = 28 \text{ kPa}, T_2 = 230 \text{ K}$$

根据理想气体方程

$$pV = nRT$$

则得

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

因此

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2/p_2}{T_1/p_1} = \frac{T_2 p_1}{T_1 p_2} = 2.8$$

所以由上可知此时气球的体积是原体积的 2.8 倍。

小结 习题 1-3 主要考查了两个知识点,即理想气体的状态方程和 Dalton 分压定律。其中理想气体的状态方程是本章的最基础又最重要的部分,不仅要掌握其方程式的不同形式变换,而且要掌握其灵活应用。

4. 有 2.0 dm³ 潮湿空气,压力为 101.325 kPa,其中水气的分压为 12.33 kPa。设空气中 O₂(g) 和 N₂(g) 的体积分数分别为 0.21 和 0.79,试求

(1) H₂O(g), O₂(g), N₂(g) 的分体积;

(2) O₂(g), N₂(g) 在潮湿空气中的分压力。

分析 要熟练掌握几个经验定律

(1) $pV = C$ (常数)

(2) $V_i = C'T$ (C' 为常数)

(3) $p = \sum_i p_i, p_i = \frac{n_i}{V} RT$

(4) $V = \sum_i V_i, V_i = \frac{n_i}{V} RT$

解 (1) 根据 Dalton 分压定律

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{总}}} = \frac{12.33}{101.325} = 0.122$$



又根据 Amagat 分体积定律

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.244 \text{ dm}^3 \quad V_{\text{空气}} = V - V_{\text{H}_2\text{O}} = 1.756 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{空气}} \cdot x_{\text{O}_2} = 0.369 \text{ dm}^3 \quad V_{\text{N}_2} = V_{\text{空气}} \cdot x_{\text{N}_2} = 1.387 \text{ dm}^3$$

(2) 根据 Dalton 分压定律

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{空气}} \cdot x_{\text{O}_2} = 18.689 \text{ kPa} \quad p_{\text{N}_2} = p_{\text{空气}} \cdot x_{\text{N}_2} = 70.306 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{空气}} = p_{\text{总}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = 88.995 \text{ kPa}$$

5. 3.45 g $\text{H}_2(\text{g})$ 放在 10 dm^3 的密闭容器中, 从 273 K 加热到 373 K, 问需提供多少能量? $\text{H}_2(\text{g})$ 的根均方速率是原来的多少倍? 已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔等容热容 $C_{V,m} = 2.5R$ 。

解 $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔等容热容 $C_{V,m} = 2.5R$, 在密闭容器中加热, 因此

$$\begin{aligned} E &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= \left[\frac{3.45 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-3}} \times 2.5 \times 8.314 \times (373 - 273) \right] \text{ J} \\ &= 3585.41 \text{ J} \end{aligned}$$

由于根均方速度

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

温度升高后

$$\frac{u_2}{u_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}}} = 1.17$$

由此可知 $\text{H}_2(\text{g})$ 的根均方速率是原来的 1.17 倍。

6. 计算 293 K 和 373 K 时, $\text{H}_2(\text{g})$ 的平均速率、根均方速率和最概然速率。

解 在 293 K 条件下, $\text{H}_2(\text{g})$ 的平均速率

$$v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1761.59 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\text{H}_2(\text{g})$ 的根均方速率

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1911.54 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\text{H}_2(\text{g})$ 的最概然速率

$$v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1560.77 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

同理, 在 373 K 条件下, 根据 $v_m : v_a : u = 1 : 1.128 : 1.224$

我们可简化计算过程为

$$v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1761.00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_a = 1.128 v_m = (1.128 \times 1761.00) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1986.41 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$u = 1.224 v_m = (1.224 \times 1761.00) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 2155.46 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

小结 要熟练掌握 v_m 、 v_a 和 u 的定义、运算公式以及三者之间的关系。

7. 计算分子动能大于 10 kJ 的分子在总分子中所占的比例。

解

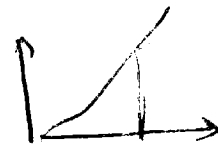
$$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \quad (\text{在 } 298 \text{ K 的条件下})$$

$$\frac{N_{10 \rightarrow \infty}}{N} = \exp\left(-\frac{10 \times 10^3 \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}\right) = 0$$

可见分子动能大于 10 kJ 的分子在总分子中几乎没有。

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P_2 V_2}{RT_2}$$

$$V_2 = \frac{PV_1 T_2}{T_1 P_2}$$



$\propto -1^0$

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$