

物理化学辅导与习题详解

经典 

经典教材辅导用书 ■ 化学系列

知识要点
测试题及解答
习题详解

■ 高教版《物理化学》(第5版)(南京大学傅献彩)

金继红 何明中 编
华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

经典教材辅导用书·化学系列丛书

物理化学辅导与习题详解

高教版《物理化学》(第5版)(南京大学傅献彩)

金继红 何明中 编

华中科技大学出版社
中国·武汉

图书在版编目(CIP)数据

物理化学辅导与习题详解/金继红 何明中 编. —武汉:华中科技大学出版社,
2008年2月

ISBN 978-7-5609-4305-3

I. 物… II. ①金… ②何… III. 物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第171236号

物理化学辅导与习题详解

金继红 何明中 编

策划编辑:周芬娜

责任编辑:胡 芬

责任校对:代晓莺

封面设计:潘 群

责任监印:熊庆玉

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:华大图文设计室

印 刷:湖北恒泰印务有限公司

开本:710mm×1000mm 1/16

印张:18.25

字数:350 000

版次:2008年2月第1版

印次:2008年2月第1次印刷

定价:26.80元

ISBN 978-7-5609-4305-3/O·427

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

内 容 简 介

本书是根据南京大学傅献彩、沈文霞、姚天扬、侯文华编的《物理化学》(第5版)而编写的一本学习辅导用书。全书共14章,包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学及其在溶液中的应用、相平衡、化学平衡、统计热力学基础、电解质溶液、可逆电池的电动势及其应用、电解与极化作用、化学动力学基础(一)、化学动力学基础(二)、表面物理化学与胶体分散系统和大分子溶液。

为了便于读者抓住重点和难点,巩固所学到的知识,提高解题能力,本书中每一章都由基本公式、习题解答、自测题、自测题参考答案等四部分组成。

本书可作为化学化工类专业学生学习物理化学课程和备考研究生入学考试的参考教材,也可供高等学校物理化学课程教师参考。

前 言

物理化学是化学化工类专业的重要基础课,也是相关专业研究生入学考试的必考科目。通过解题,可以加深对概念的理解和对公式的灵活运用,同时可提高学生独立分析问题、解决问题的能力。

由高等教育出版社出版、南京大学傅献彩等编的《物理化学》自1961年初版以来,是一本被许多院校普遍采用的经典教材。我们曾编写了与《物理化学》(第4版)相配套的题解——《物理化学习题详解》。为了帮助同学们学习物理化学课程及备考研究生入学考试,我们编写了这本题解。本书对《物理化学》(第5版)的全部习题做了解答。为了便于读者抓住重点和难点,巩固所学知识,提高解题能力,每一章都列有基本公式,还选编了一部分自测题,并附有参考答案。

本书与《物理化学》(第5版)采用的符号和单位基本保持一致。

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5月于武汉

目 录

第一章 气体	(1)
基本公式	(1)
习题详解	(2)
自测题	(14)
自测题参考答案	(15)
第二章 热力学第一定律	(18)
基本公式	(18)
习题详解	(19)
自测题	(35)
自测题参考答案	(37)
第三章 热力学第二定律	(40)
基本公式	(40)
习题详解	(41)
自测题	(56)
自测题参考答案	(57)
第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用	(61)
基本公式	(61)
习题详解	(61)
自测题	(72)
自测题参考答案	(74)
第五章 相平衡	(76)
基本公式	(76)
习题详解	(76)
自测题	(92)
自测题参考答案	(93)
第六章 化学平衡	(96)
基本公式	(96)
习题详解	(97)
自测题	(117)
自测题参考答案	(118)
第七章 统计热力学基础	(121)
基本公式	(121)
习题详解	(123)
自测题	(142)
自测题参考答案	(143)

第八章 电解质溶液	(146)
基本公式	(146)
习题详解	(147)
自测题	(162)
自测题参考答案	(163)
第九章 可逆电池的电动势及其应用	(166)
基本公式	(166)
习题详解	(166)
自测题	(189)
自测题参考答案	(190)
第十章 电解与极化作用	(194)
基本公式	(194)
习题详解	(194)
自测题	(205)
自测题参考答案	(207)
第十一章 化学动力学基础(一)	(209)
基本公式	(209)
习题详解	(210)
自测题	(234)
自测题参考答案	(236)
第十二章 化学动力学基础(二)	(239)
基本公式	(239)
习题详解	(239)
自测题	(255)
自测题参考答案	(257)
第十三章 表面物理化学	(259)
基本公式	(259)
习题详解	(260)
自测题	(269)
自测题参考答案	(271)
第十四章 胶体分散系统和大分子溶液	(274)
基本公式	(274)
习题详解	(274)
自测题	(283)
自测题参考答案	(284)

第一章 气 体

基本公式

1. 气体分子运动理论基本方程

$$pV = \frac{1}{3}mNu^2$$

2. 气体平均平动能与温度的关系

$$\bar{E}_t = \frac{3}{2}kT, \quad \bar{E}_{t,m} = \frac{3}{2}RT$$

3. Maxwell 速率分布公式

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv$$

4. 分子速率的三个统计平均值

最概然速率 $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

平均速率 $v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

根均方速率 $u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

三种速率之比 $v_m : v_a : u = 1 : 1.128 : 1.224$

5. 气体分子平动能的分布

三维空间 $\frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) E^{1/2} dE$

二维空间 $\frac{dN_E}{N} = \frac{1}{kT} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) dE$

能量为 $E_1 \rightarrow \infty$ 的分子占总分子的分

$$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right)$$

6. 气体分子在重力场中的分布 (Boltzmann 公式)

$$p = p_0 \exp \left(-\frac{Mgh}{RT} \right)$$

7. 分子的平均自由程

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (n \text{ 是单位体积分子数})$$

8. 互碰频率

同种气体分子互碰频率

$$z = 2n^2\pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (n \text{ 是单位体积分子数})$$

两种气体分子互碰频率

$$z = \pi d_{A,B}^2 n_A n_B \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

分子与器壁互碰频率

$$z = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

9. 理想气体状态方程

$$pV = nRT, \quad pV_m = RT$$

10. Dalton 分压定律

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

Amagat 分体积定律

$$V_B = n_B RT/p, \quad V = \sum_B V_B (\text{只适用于理想气体})$$

11. van der Waals 方程

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

van der Waals 常数与临界常数的关系

$$V_{m,c} = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}, \quad \frac{RT_c}{p_c V_{m,c}} = \frac{8}{3}$$

对比状态方程

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

式中, $\pi = p/p_c$, $\beta = V_m/V_{m,c}$, $\tau = T/T_c$ 。

12. 压缩因子

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

习题详解

1. (1) 在 0 °C 及 101.325 kPa 下, 纯干空气的密度为 1.293 kg · m⁻³, 试求空气的表观摩尔质量; (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 dm³, 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) 假定空气为理想气体, 设其表观摩尔质量为 M , 则

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT, \quad p = \frac{m}{VM}RT = \frac{\rho}{M}RT$$

$$\begin{aligned} M &= \frac{\rho}{p}RT = \left(\frac{1.293}{101.325 \times 10^3} \times 8.3145 \times 273.15 \right) \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 28.98 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 设钢瓶的体积为 V , 则

放出氮气前

$$p_1 V = n_1 RT$$

放出氮气后

$$p_2 V = n_2 RT$$

两式相减

$$(p_1 - p_2)V = (n_1 - n_2)RT$$

钢瓶的体积

$$V = \frac{(n_1 - n_2)RT}{p_1 - p_2}$$

$n_1 - n_2$ 是放出氮气的物质的量, 则

$$n_1 - n_2 = \frac{100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 160 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{RT}$$

$$V = \frac{(n_1 - n_2)RT}{p_1 - p_2} = \left[\frac{100 \times 10^3 \times 160 \times 10^{-3}}{(538 - 132) \times 10^3} \right] \text{ m}^3 = 39.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

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, 另一个烧瓶的温度保持不变, 试分别计算两瓶中氮气的物质的量和温度为 400 K 的烧瓶中气体的压力。

解 开始时, 两个烧瓶内气体压力为 p_1 , 温度为 T_1 。浸入油浴后, 一个烧瓶的温度为 T_2 , 另一个温度仍为 T_1 , 但两烧瓶的压力仍是相等的, 设为 p_2 , 两个烧瓶内氮气总的物质的量在加热前后保持不变, 所以

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

$$p_2 = \frac{2p_1T_2}{T_1 + T_2} = \left(\frac{2 \times 50 \times 400}{300 + 400} \right) \text{ kPa} = 57.14 \text{ kPa}$$

设 $T_1 = 300 \text{ K}$ 的烧瓶中氮气的物质的量为 n_1 , $T_2 = 400 \text{ K}$ 的烧瓶中氮气的物质的量为 n_2 , 则

$$\begin{cases} n_1 + n_2 = 0.7 \text{ mol} \\ \frac{n_1}{n_2} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{400}{300} \end{cases}$$

解得

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

400 K 的烧瓶中有 0.30 mol 氮气, 300 K 的烧瓶中有 0.40 mol 氮气。

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 假定 He(g) 为理想气体。

充气后的体积

$$V_0 = n(\text{He})RT_0/p_0$$

升空后的体积

$$V_1 = n(\text{He})RT_1/p_1$$

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{T_1}{T_0} \frac{p_0}{p_1} = \frac{230}{293} \times \frac{100}{28} = 2.8$$

升空后的体积是原来体积的 2.8 倍。

4. 有 2.0 dm³ 潮湿空气, 压力为 101.325 kPa, 其中水汽的分压为 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。

解 (1) 水汽的分体积 $V(\text{H}_2\text{O}) = V_x(\text{H}_2\text{O}) = 2.0 \text{ dm}^3 \times \frac{12.33}{101.325} = 0.243 \text{ dm}^3$

空气的分体积 $V(\text{空气}) = V - V(\text{H}_2\text{O}) = (2.0 - 0.243) \text{ dm}^3 = 1.757 \text{ dm}^3$

O₂(g) 和 N₂(g) 的体积分数即为 O₂(g) 和 N₂(g) 的摩尔分数, 所以

$$V(\text{O}_2) = V(\text{空气})x(\text{O}_2) = 1.757 \text{ dm}^3 \times 0.21 = 0.369 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{N}_2) = V(\text{空气})x(\text{N}_2) = 1.757 \text{ dm}^3 \times 0.79 = 1.388 \text{ dm}^3$$

$$(2) p(\text{空气}) = p - p(\text{水汽}) = (101.325 - 12.33) \text{ kPa} = 88.995 \text{ kPa}$$

$\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 在潮湿空气中的分压力

$$p(\text{O}_2) = p(\text{空气})x(\text{O}_2) = 88.995 \text{ kPa} \times 0.21 = 18.689 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = p(\text{空气})x(\text{N}_2) = 88.995 \text{ kPa} \times 0.79 = 70.306 \text{ kPa}$$

5. $3.45 \text{ g H}_2(\text{g})$ 放在 10 dm^3 的密闭容器中,从 273 K 加热到 373 K ,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 $C_{V,m} = 2.5R$ 。

$$\text{解 } E = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[\frac{3.45}{2.016} \times 2.5 \times 8.3145 \times (373 - 273) \right] \text{ J} = 3.56 \text{ kJ}$$

根均方速率

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

所以

$$\frac{u(373 \text{ K})}{u(273 \text{ K})} = \sqrt{\frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}}} = 1.17$$

373 K 时 $\text{H}_2(\text{g})$ 的根均方速率是 273 K 时的 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 293 K 时

$$\text{平均速率 } v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.3145 \times 293}{3.14 \times 2.016 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.75 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{根均方速率 } u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.3145 \times 293}{2.016 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.90 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{最概然速率 } v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.3145 \times 293}{2.016 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.55 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

同理可得 373 K 时

$$v_a = 1.98 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, \quad u = 2.15 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, \quad v_m = 1.75 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

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 假定分子只在一个平面上运动,分子动能大于 E_1 的分子在总分子中所占的比例为 $\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = e^{-\frac{E_1}{RT}}$ 。假定温度为 298 K ,则动能大于 10 kJ 的分子在总分子中所占的比例为

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

298 K 时,没有动能大于 10 kJ 的分子。

8. 在一个容器中,假设开始时每一个分子的能量都是 $2.0 \times 10^{-21} \text{ J}$,由于相互碰撞,最后其能量分布服从 Maxwell 分布。试计算:(1) 气体的温度;(2) 能量为 $1.98 \times 10^{-21} \text{ J} \sim 2.02 \times 10^{-21} \text{ J}$ 之间的分子在总分子中所占的分数(由于这个区间的间距很小,故用 Maxwell 公式的微分式)。

解 (1) 分子运动论认为分子的碰撞是完全弹性的,碰撞前后总动量不损失,在外界条件稳定的情况下,气体的 p 和 T 都不随时间而改变,所以气体的终止温度与起始温度是一样的。

$$\bar{E}_{t,m} = L\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}RT$$

$$T = \frac{2}{3} \frac{L\bar{\epsilon}}{R} = \frac{2}{3} \times \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \times 2.0 \times 10^{-21}}{8.3145} \right) \text{ K} = 96.57 \text{ K}$$

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

将 $\pi = 3.14$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 96.57 \text{ K}$, $E = 2.0 \times 10^{-21} \text{ J}$, $dE = (2.02 - 1.98) \times 10^{-21} \text{ J}$ 代入上式计算,得

$$\frac{dN_E}{N} = 9.25 \times 10^{-3}$$

9. 根据速率分布公式, 计算分子速率在最概然速率以及大于最概然速率 1.1 倍 (即 $dv_m = 0.1v_m$) 的分子在总分子中所占的分数 (由于这个区间的间距很小, 可用微分式)。

解 速率在 $v \rightarrow v+dv$ 间的分子占总分子数的比例为

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

最概然速率 $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$, $dv_m = 0.1v_m$, 代入上式得

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \frac{2kT}{m} \exp \left[-\frac{m(2kT/m)}{2kT} \right] \times 0.1 \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{0.4e^{-1}}{\sqrt{\pi}} = 0.083$$

10. 在 293 K 和 100 kPa 时, $N_2(g)$ 分子的有效直径约为 0.3 nm, 试求: (1) $N_2(g)$ 分子的平均自由程; (2) 每一个分子与其他分子的碰撞频率; (3) 在 1.0 m^3 的体积内, 分子的互碰频率。

解 (1) 平均自由程

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2}$$

单位体积分子数

$$n = \frac{L}{V_m} = \frac{Lp}{RT} = \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \times 100 \times 10^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293} \right) \text{ m}^{-3} = 2.472 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2} = \left[\frac{1}{\sqrt{2} \times 3.14 \times 2.472 \times 10^{25} \times (0.3 \times 10^{-9})^2} \right] \text{ m} = 101.2 \text{ nm}$$

(2) 一个分子与其他分子的碰撞频率

$$\begin{aligned} z' &= \sqrt{2} \pi d^2 n v_a = \sqrt{2} \pi d^2 n \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \\ &= \sqrt{2} \times \left[3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times 2.472 \times 10^{25} \times \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293}{3.14 \times 28.014 \times 10^{-3}}} \right] \text{ s}^{-1} \\ &= 4.65 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 同种分子的互碰频率

$$\begin{aligned} z &= 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \\ &= \left[2 \times (2.472 \times 10^{25})^2 \times 3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times \sqrt{\frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293}{3.14 \times 28.014 \times 10^{-3}}} \right] \text{ s}^{-1} \\ &= 5.75 \times 10^{34} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

11. 一个容积为 0.5 m^3 的钢瓶内, 放有 16 kg 温度为 500 K 的 $\text{CH}_4(g)$, 试计算容器内的压力。

(1) 用理想气体状态方程; (2) 由 van der Waals 方程。已知 $\text{CH}_4(g)$ 的常数 $a = 0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.427 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{CH}_4) = 16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 CH_4 的物质的量 $n = \frac{m}{M} = \frac{16 \times 10^3 \text{ g}}{16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1000 \text{ mol}$

(1) 用理想气体状态方程计算

$$p = \frac{nRT}{V} = \left(\frac{1000 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500}{0.5} \right) \text{ Pa} = 8.31 \times 10^6 \text{ Pa}$$

(2) 由 van der Waals 方程计算

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2} = \left(\frac{1\,000 \times 8.314\,5 \times 500}{0.5 - 1\,000 \times 0.427 \times 10^{-4}} - \frac{1\,000^2 \times 0.228}{0.5^2} \right) \text{ Pa} = 8.18 \times 10^6 \text{ Pa}$$

12. 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的临界温度、临界压力和临界摩尔体积分别为 $T_c = 304.3 \text{ K}$, $p_c = 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_{m,c} = 0.095\,7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1) 试计算 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 van der Waals 常数 a, b 的值;(2) 313 K 时,在容积为 0.005 m^3 的容器内含有 $0.1 \text{ kg CO}_2(\text{g})$,用 van der Waals 方程计算气体的压力;(3) 在与(2)相同的条件下,用理想气体状态方程计算气体的压力。

$$\text{解 (1)} \quad a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} = \left(\frac{27}{64} \times \frac{8.314\,5^2 \times 304.3^2}{73.8 \times 10^5} \right) \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} = 0.365\,9 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = \left(\frac{8.314\,5 \times 304.3}{8 \times 73.8 \times 10^5} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.429 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad V_m = \frac{0.005 \text{ m}^3}{100 \text{ g} / (44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 2.20 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left[\frac{8.314\,5 \times 313}{2.20 \times 10^{-3} - 0.429 \times 10^{-4}} - \frac{0.365\,9}{(2.20 \times 10^{-3})^2} \right] \text{ Pa} = 1.13 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$(3) \quad p = \frac{RT}{V_m} = \left(\frac{8.314\,5 \times 313}{2.20 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 1.18 \times 10^6 \text{ Pa}$$

13. 热膨胀系数的定义为 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, 试列式表示热膨胀系数与温度、体积的关系。(1) 设气体为理想气体;(2) 设气体为 van der Waals 气体。

解 (1) 理想气体状态方程为 $pV = nRT$
在等压条件下对理想气体状态方程两边微分,得

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

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

热膨胀系数与温度成反比,与体积无关。

$$(2) \text{ van der Waals 方程} \quad p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V-nb}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}$$

$$\text{因为} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

$$\text{所以} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T} = -\frac{\frac{nR}{V-nb}}{-\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}} = \frac{RV^3(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{RV^2(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2}$$

14. $\text{NO}(\text{g})$ 和 $\text{CCl}_4(\text{g})$ 的临界温度分别为 177 K 和 550 K , 临界压力分别为 $64.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 $45.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。试用计算回答:(1) 哪一种气体的 van der Waals 常数 a 较小;(2) 哪一种气体的 van der Waals 常数 b 较大;(3) 哪一种气体的临界体积较大;(4) 在 300 K 和 $10 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压力下,哪一种气体更接近于理想气体。

$$\text{解 (1)} \quad a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c}$$

$$a(\text{NO}) = \left(\frac{27}{64} \times \frac{8.314 \times 5^2 \times 177^2}{64.7 \times 10^5} \right) \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} = 0.1412 \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$a(\text{CCl}_4) = \left(\frac{27}{64} \times \frac{8.314 \times 5^2 \times 550^2}{45.5 \times 10^5} \right) \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} = 1.939 \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

NO(g)的 van der Waals 常数 a 较小。

$$(2) b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

$$b(\text{NO}) = \left(\frac{8.314 \times 5 \times 177}{8 \times 64.7 \times 10^5} \right) \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.284 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$b(\text{CCl}_4) = \left(\frac{8.314 \times 5 \times 550}{8 \times 45.5 \times 10^5} \right) \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1.26 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

CCl₄(g)的 van der Waals 常数 b 较大。

(3) 因为 $V_{m,c} = 3b$, 所以 CCl₄(g)的临界体积较大。

$$(4) \text{ van der Waals 方程 } \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

由于 NO(g)的 a, b 值都小于 CCl₄(g)的, 所以 NO(g)的 van der Waals 方程中的校正项要小于 CCl₄(g)的, 因此 NO(g)更接近于理想气体。

15. 在 273 K 和 100 kPa 时, 有 1 mol 某实际气体符合 Virial 型状态方程, $pV = A + Bp + Cp^2$, 已知第二 Virial 系数 $B = 2 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求该气体在这时所占的体积。

解 Virial 型状态方程可写成 $pV = RT + Bp + Cp^2$, 忽略第三 Virial 系数, 则 $pV = RT + Bp$, 所以

$$V = \frac{RT}{p} + B = \left(\frac{8.314 \times 5 \times 273}{100 \times 10^3} + 2 \times 10^{-5} \right) \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0227 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

16. 373 K 时, 1.0 kg CO₂(g)的压力为 $5.07 \times 10^3 \text{kPa}$, 试用下述两种方法计算其体积。(1) 用理想气体状态方程式; (2) 用压缩因子图。

$$\text{解 (1) } V = \frac{nRT}{p} = \left[\frac{(1000/44) \times 8.314 \times 373}{5.07 \times 10^3 \times 10^3} \right] \text{m}^3 = 0.0139 \text{m}^3$$

(2) 查表得 CO₂(g)的临界温度和临界压力为

$$T_c = 304.3 \text{K}, \quad p_c = 73.8 \times 10^5 \text{Pa}$$

对比压力

$$\pi = \frac{p}{p_c} = \frac{5.07 \times 10^6}{73.8 \times 10^5} = 0.687$$

对比温度

$$\tau = \frac{T}{T_c} = \frac{373}{304.3} = 1.226$$

由对比压力及对比温度在压缩因子图上查得 $Z = 0.9$, 所以

$$V = Z \frac{nRT}{p} = \left[0.9 \times \frac{(1000/44) \times 8.314 \times 373}{5.07 \times 10^3 \times 10^3} \right] \text{m}^3 = 0.0125 \text{m}^3$$

17. 在 273 K 时, 1 mol N₂(g)的体积为 $7.03 \times 10^{-5} \text{m}^3$, 试用下述几种方法计算其压力, 并比较所得数值的大小。(1) 用理想气体状态方程式; (2) 用 van der Waals 气体状态方程式; (3) 用压缩因子图(实测值为 $4.05 \times 10^4 \text{kPa}$)。

$$\text{解 (1) } p = \frac{RT}{V_m} = \left(\frac{8.314 \times 273}{7.03 \times 10^{-5}} \right) \text{Pa} = 3.23 \times 10^7 \text{Pa}$$

(2) N₂(g)的 van der Waals 常数 $a = 0.1368 \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.386 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left[\frac{8.314 \times 273}{7.03 \times 10^{-5} - 0.386 \times 10^{-4}} - \frac{0.1368}{(7.03 \times 10^{-5})^2} \right] \text{Pa} = 4.39 \times 10^7 \text{Pa}$$

(3) 查表得 $\text{N}_2(\text{g})$ 的临界温度和临界压力为 $T_c = 126.1 \text{ K}$, $p_c = 3.39 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。

对比温度
$$\tau = \frac{T}{T_c} = \frac{273}{126.1} = 2.165$$

对比压力
$$\pi = \frac{p}{p_c} = \frac{p}{3.39 \times 10^6}$$

而
$$p = 3.39 \times 10^6 \text{ Pa} \times \pi$$

所以
$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{3.39 \times 10^6 \text{ Pa} \times \pi V_m}{RT} = \frac{3.39 \times 10^6 \times 7.03 \times 10^{-5} \pi}{8.3145 \times 273} = 0.105\pi$$

Z 与 p 成直线关系, 在压缩因子图上作 $Z = 0.105\pi$ 直线, 与 $\tau = 2.165$ 的曲线相交于 A 点(见图 1-1), A 点的 $\pi \approx 12.5$ 。

$\text{N}_2(\text{g})$ 的压力
$$p = 3.39 \times 10^6 \text{ Pa} \times \pi = 3.39 \times 10^6 \text{ Pa} \times 12.5 = 4.24 \times 10^7 \text{ Pa}$$

三种方法中压缩因子图的结果与实验值最接近。

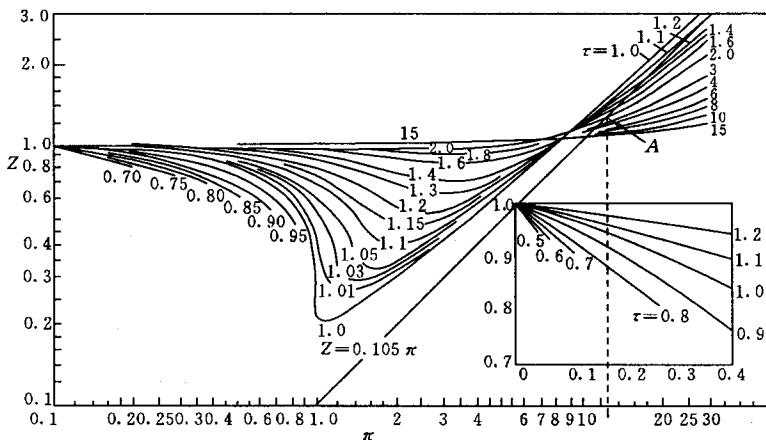


图 1-1

18. 348 K 时, $0.3 \text{ kg NH}_3(\text{g})$ 的压力为 $1.61 \times 10^3 \text{ kPa}$, 试用下述两种方法计算其体积。试比较哪种方法计算出来的体积与实测值更接近(已知实测值为 28.5 dm^3)。已知在该条件下 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的临界参数为 $T_c = 405.6 \text{ K}$, $p_c = 1.13 \times 10^4 \text{ kPa}$; van der Waals 气体常数为 $a = 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1) 用 van der Waals 气体状态方程式; (2) 用压缩因子图。

解 (1) 将 van der Waals 方程改写为

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

将 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 van der Waals 常数 $a = 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $T = 348 \text{ K}$, $p = 1.61 \times 10^3 \text{ kPa}$ 代入上式, 利用一些数学软件(如 Matlab)就可求出上述三次方程的解为

$$V_m = 1.684 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

也可将 van der Waals 方程改写为
$$V_m = \frac{RT}{p + a/V_m^2} + b$$

用迭代法进行计算。以理想气体状态方程的计算值 $V_m = 1.80 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 作初值, 代入上式右边计算得 $V_m(1) = 1.70 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 再将此值代入上式右边计算, 又得 $V_m(2) = 1.68 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 反复迭代, 经过 5 次迭代得到, $V_m(5) = 1.684 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。再继续迭代, 计算

结果基本保持不变,即 $V_m = 1.684 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$(2) \text{ 对比压力} \quad \pi = \frac{p}{p_c} = \frac{1.61 \times 10^6}{1.13 \times 10^7} = 0.142$$

$$\text{对比温度} \quad \tau = \frac{T}{T_c} = \frac{348}{405.6} = 0.86$$

由对比压力及对比温度在压缩因子图上查得 $Z \approx 0.92$, 所以

$$V_m = \frac{ZRT}{p} = \left(\frac{0.92 \times 8.3145 \times 348}{1.61 \times 10^6} \right) \text{ m}^3 = 1.65 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\text{实测摩尔体积} \quad V_m(\text{实测}) = \left(\frac{28.5 \times 10^{-3}}{300/17} \right) \text{ m}^3 = 1.62 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

两种方法中压缩因子图的结果与实测值更接近。

19. 在 Bessemer (柏塞麦) 燃烧中充以含碳量为 3% 的铁 10 000 kg。(1) 若使所有的碳完全燃烧, 计算要通入 27 °C、100 kPa 的 空气的体积, 假定 1/5 的碳燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$, 4/5 的碳燃烧生成 $\text{CO}(\text{g})$; (2) 求炉内放出各气体的分压力。

解 (1) 燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$, 所需 $\text{O}_2(\text{g})$ 的物质的量

$$n_1 = \left(\frac{10\,000 \times 3\% \times \frac{1}{5}}{12 \times 10^{-3}} \right) \text{ mol} = 5\,000 \text{ mol}$$

燃烧生成 $\text{CO}(\text{g})$, $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}(\text{g})$, 所需 $\text{O}_2(\text{g})$ 的物质的量

$$n_2 = \frac{1}{2} \times \left(\frac{10\,000 \times 3\% \times \frac{4}{5}}{12 \times 10^{-3}} \right) \text{ mol} = 10\,000 \text{ mol}$$

使所有的碳完全燃烧, 所需 $\text{O}_2(\text{g})$ 的物质的量

$$n = n_1 + n_2 = 15\,000 \text{ mol}$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{nRT}{p} = \left(\frac{15\,000 \times 8.3145 \times 300}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 374.15 \text{ m}^3$$

空气中含氧的摩尔分数 $x(\text{O}_2) = 0.21$, 所需空气的体积为

$$V = \frac{V(\text{O}_2)}{x(\text{O}_2)} = \frac{374.15 \text{ m}^3}{0.21} = 1.782 \times 10^3 \text{ m}^3$$

(2) 通入炉中的 O_2 已全部用完, 放出气体 $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。

$$n(\text{N}_2) = \frac{15\,000 \text{ mol} \times 0.79}{0.21} = 56\,428.6 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}) = 20\,000 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = 5\,000 \text{ mol}$$

$$x(\text{N}_2) = \frac{56\,428.6}{56\,428.6 + 5\,000 + 20\,000} = 0.693$$

$$x(\text{CO}) = \frac{20\,000}{56\,428.6 + 5\,000 + 20\,000} = 0.246$$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{5\,000}{56\,428.6 + 5\,000 + 20\,000} = 0.061$$

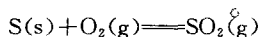
$$p(\text{CO}) = x(\text{CO})p = 0.246 \times 100 \text{ kPa} = 24.6 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = x(\text{N}_2)p = 0.693 \times 100 \text{ kPa} = 69.3 \text{ kPa}$$

$$p(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2)p = 0.061 \times 100 \text{ kPa} = 6.1 \text{ kPa}$$

20. 制硫酸时需制备 $\text{SO}_2(\text{g})$ 。在一定的操作情况下, 每炉每小时加入硫 30 kg, 通入过量的空气 (使硫燃烧完全), 所放出的气体混合物中含氧的摩尔分数为 0.10, 试求每小时要通入 20 °C、100 kPa 的空气的体积。

解法一



30 kg 硫完全燃烧, 硫的物质的量

$$n(\text{S}) = \frac{30 \text{ kg}}{32.07 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 935.45 \text{ mol}$$

1 mol 硫完全燃烧需 1 mol 氧, 生成 1 mol $\text{SO}_2(\text{g})$, 所以

$$n(\text{O}_2) = n(\text{SO}_2) = n(\text{S}) = 935.45 \text{ mol}$$

设放出的气体混合物中含氧的物质的量为 $n'(\text{O}_2)$, 则通入的空气中氧的物质的量为 $(n'(\text{O}_2) + 935.45) \text{ mol}$, $\text{N}_2(\text{g})$ 的物质的量为

$$n(\text{N}_2) = \frac{[n'(\text{O}_2) + 935.45 \text{ mol}] \times 0.79}{0.21}$$

所放出的气体混合物中含氧的摩尔分数为 0.10, 即

$$\frac{n'(\text{O}_2)}{n'(\text{O}_2) + n(\text{SO}_2) + n(\text{N}_2)} = 0.1$$

$$\frac{n'(\text{O}_2)}{n'(\text{O}_2) + 935.45 \text{ mol} + \frac{[n'(\text{O}_2) + 935.45 \text{ mol}] \times 0.79}{0.21}} = 0.1$$

所以

$$n'(\text{O}_2) = 850.41 \text{ mol}$$

通入的空气中含氧的物质的量为 $(850.41 + 935.45) \text{ mol} = 1785.86 \text{ mol}$

空气中含氧的摩尔分数 $x(\text{O}_2) = 0.21$, 所需空气的体积为

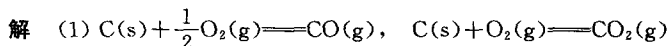
$$V = \frac{V(\text{O}_2)}{x(\text{O}_2)} = \frac{1}{0.21} \times \frac{nRT}{p} = \left(\frac{1}{0.21} \times \frac{1785.86 \times 8.3145 \times 293}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 207.17 \text{ m}^3$$

解法二 由计量方程知, 通入的空气与放出的气体总的物质的量不变, 通往炉中的空气含氧的摩尔分数为 0.21, 出来的气体含氧的摩尔分数为 0.1, 即燃烧消耗的氧的摩尔分数是 0.11。所以

$$n(\text{总}) = \frac{n(\text{O}_2)}{0.11} = \frac{935.45 \text{ mol}}{0.11} = 8504.10 \text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \left(\frac{8504.10 \times 8.3145 \times 293}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 207.17 \text{ m}^3$$

21. 发生炉煤气系以干空气通过红热的焦炭而获得。设有 92% 的氧变为 $\text{CO}(\text{g})$, 其余的氧变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。(1) 在同温同压下, 试求每通过一单位体积的空气可产生发生炉煤气的体积; (2) 求所得气体中 $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{Ar}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的摩尔分数 (空气中各气体的摩尔分数为 $x(\text{O}_2) = 0.21$, $x(\text{N}_2) = 0.78$, $x(\text{Ar}) = 0.0094$, $x(\text{CO}_2) = 0.0003$); (3) 每燃烧 1 kg 的炭, 计算可得 20 °C、100 kPa 下的发生炉煤气的体积。



一单位体积的空气中含有 0.21 单位体积的氧, 其中生成 0.386 ($0.21 \times 0.92 \times 2$) 单位体积的 $\text{CO}(\text{g})$, 生成 0.017 (0.21×0.08) 单位体积的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。所以总的发生炉煤气的体积

$$V = V(\text{CO}) + V(\text{CO}_2) + V(\text{N}_2) + V(\text{Ar}) = [0.386 + (0.017 + 0.0003) + 0.78 + 0.0094] \text{ 单位体积} = 1.193 \text{ 单位体积}$$

(2) 因为温度、压力均未改变, 所以