

高等学校教学用书



物理化学 例题与习题

第二版

北京化工大学 编



化学工业出版社
高等教育教材出版中心

高等学校教学用书

物理化学例题与习题

第二版

北京化工大学 编



化学工业出版社
高等教育教材出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学例题与习题/北京化工大学编. —2 版. —北京:
化学工业出版社, 2006. 6
高等学校教学用书
ISBN 7-5025-8911-2

I. 物… II. 北… 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 064756 号

高等学校教学用书
物理化学例题与习题
第二版

北京化工大学 编
责任编辑: 赵玉清 徐世峰
文字编辑: 袁海燕
责任校对: 战河红
封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社 出版发行
高等教育教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 17¼ 字数 420 千字

2006 年 8 月第 2 版 2006 年 8 月北京第 5 次印刷

ISBN 7-5025-8911-2

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第一版前言

本书的编写以教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和教学体系改革计划”为指导思想，依据现行的物理化学教学大纲，力求在新世纪的化学教育中，培养学生的创新能力，开发学生的创造性思维。

本书是在众位教师多年教学经验的基础上编写而成的，内容包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、统计热力学初步、表面化学、化学动力学基础、各类特殊反应动力学和胶体化学。全书所选题型丰富，内容由浅入深，既含有开启学生思维闸门的思考与讨论题，又含有巩固基础理论的概念题，既有严谨的逻辑推导题，又有理论和实际结合的综合应用题。习题后附参考答案。

本书编写分工如下：第一章由李江波编写，第二、三章由白守礼编写，第四、十一章由唐光诗编写，第五章由李伟峰编写，第六章由徐振峰、张丽丹编写，第七章由张丽丹编写，第八章由张常群编写，第九、十二章由马丽景编写，第十章由李蕾编写。其中李伟峰、雷鸣做了部分文字录入工作。朱卓群教授对全书进行了审阅，并提出许多宝贵意见。本书的编写还得到北京化工大学化新教材建设基金的资助，在此一并表示衷心的感谢。

本书可作为高等学校化学化工类本科生的教学参考书，考研研究生的复习资料，成人自学及青年教师的提高用书。

由于编者水平有限，书中难免出现缺点和错误，敬请读者批评指正。

编 者

2001 年 2 月

第二版前言

本书的编写以教育部“高等教育面向 21 世纪教学体系、教学内容改革计划”为指导思想,依据现行的物理化学教学大纲,力求在物理化学的教学中,培养学生的创新能力,开发学生的创造性思维。

随着科学技术的发展,新的化合物不断被合成,新兴边缘学科不断出现,信息量成倍增加,教学内容随之紧跟学科前沿的发展,但是大学的基础理论教育是必不可少的,培养学生扎实的基础理论功底,教会他们独立分析问题解决问题的能力是十分必要的。本书的编写就是处于这一宗旨。在学习物理化学的过程中,通过深入的思考和解题可以提高逻辑思维和探索能力,从而提高独立地获取知识的本领。

本书在第一版基础上对内容作了重新的修订,对题目进行了精心的整合和修改,内容由浅入深,引导学生去思考,循序渐进地掌握物理化学的基础理论知识,为科研和生产实践服务。

本书内容包括气体的 pVT 行为、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、统计热力学初步、表面化学、化学动力学基础、各类特殊反应动力学和胶体化学。全书所选题型和内容丰富,既含有开启学生思维闸门的思考与讨论题,又有巩固基础理论的概念题,既有严谨的逻辑推理,又有理论联系实际的综合应用题。为便于学生的自学,书中附有练习题的参考答案。“*”表示具有一定难度的综合性题目。

本书编写分工如下:第一章由杨鹏程修订,第二章、第三章由白守礼编写,第四章由唐光诗编写,第五章由张丽丹、杨鹏程、唐光诗修订,第六章、第七章由张丽丹编写,第八章由张常群编写,第九章、第十二章由马丽景编写,第十章由李蕾编写,第十一章由张常群修订。全书由张丽丹、马丽景负责统稿,杨鹏程作了大量的文字录入工作。本书的责任编辑对该书的编写与出版提出了宝贵意见和支持。

本书可作为高等学校化学、化工各专业学习物理化学课程的参考书,同时可作为硕士研究生入学考试复习资料、成人自学和青年教师教学提高用书。

由于编者水平有限,书中难免会出现缺点和错误,敬请读者来信来函批评指正。

编者

2006 年 3 月

目 录

第一章 气体的 pVT 行为	1
第二章 热力学第一定律	12
第三章 热力学第二定律	36
第四章 多组分系统热力学	68
第五章 化学平衡	88
第六章 相平衡	112
第七章 电化学	146
第八章 统计热力学初步	179
第九章 表面化学	192
第十章 化学动力学基础	218
第十一章 各类特殊反应动力学	246
第十二章 胶体化学	256
参考文献	270

第一章 气体的 pVT 行为

学习要点

1. 理想气体

(1) 定义 任何温度、压力下符合理想气体状态方程的气体。

(2) 理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = RT \quad (1-1)$$

(3) 理想气体微观模型 ①气体分子本身不占体积；②气体分子间无相互作用力。

2. 分压与分体积

(1) 分压定义 混合气体中任意组分 B 的分压 p_B 是 B 的摩尔分数与混合气体总压力的乘积。即

$$p_B = y_B p, \quad y_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-2)$$

式中, y_B 为 B 组分的摩尔分数。

(2) 分体积定义 纯气体 B 在混合气体的温度及总压条件下所占的体积, 符号 V_B 。

(3) Dalton (道尔顿) 定律 混合气体的总压等于气体中各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生压力 p_B 的总和。即

$$p = \sum_B p_B, \quad p_B = \frac{n_B}{V} RT \quad (1-3)$$

Dalton 定律适用于理想气体混合物或近似适用于低压实际气体。

(4) Amagat (阿马加) 定律 混合气体的总体积等于气体中各组分单独存在于混合气的温度、压力条件下产生的分体积 V_B 之和。

$$V = \sum_B V_B, \quad V_B = \frac{n_B}{p} RT \quad (1-4)$$

Amagat 定律适用于理想气体混合物或近似适用于低压实际气体。

3. Van der Waals (范德华) 状态方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{或} \quad \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-5)$$

式中, a 、 b 为 Van der Waals 常数, 可视为只与气体性质有关, 常用单位分别为 $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ 和 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Van der Waals 状态方程适用于压力不超过几个兆帕的中压气体。

4. Virial (维里) 方程

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots\right) \quad \text{或} \quad pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (1-6)$$

式中, $B, C \dots$ 和 $B', C' \dots$ 称为第一、二……维里系数。

5. 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 临界温度 T_c 下的饱和蒸气压, 符号 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。

6. 对应状态原理

- (1) 对比温度 T_r 、对比压力 p_r 、对比体积 V_r ,

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}} \quad (1-7)$$

对比温度 T_r 、对比压力 p_r 、对比体积 V_r 统称对比状态参数。

- (2) 对应状态原理 各种不同气体, 只要有二个对比状态参数相同, 则第三个对比状态参数必定大致相同。

7. 压缩因子

压缩因子定义:

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} \quad (1-8)$$

Z 的大小反映实际气体与理想气体的差异。理想气体 $Z=1$ 。

8. 普遍化压缩因子图

Z 与 T_r, p_r 之间的关系图称为普遍化压缩因子图 (图 1-1)。

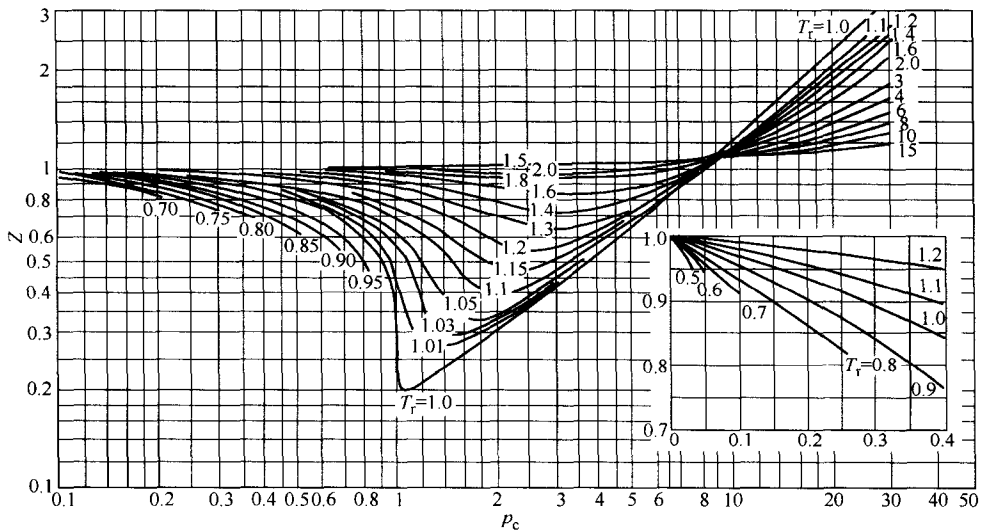


图 1-1 双参数普遍化压缩因子图

练习题

一、思考与讨论

1. 两个容器中一定量同样温度、压力的同种类理想气体，其体积是否一样？
2. 如果是一定量同温同压的同类实际气体，体积是否也一样？其他物理性质情况如何？
3. 简述理想气体的宏观定义及其微观模型。
4. 1mol N_2 与 1mol O_2 的混合物， N_2 的摩尔分数是多少？质量分数是多少？
5. 气体混合物中分压与总压之间的关系是什么？上题中的氮氧混合气中氮气、氧气的分压是否相同？
6. 分压计算公式对理想气体与实际气体是否都适用。如果 A、B 不是理想气体，1mol A 与 1mol B 组成的混合气中，A、B 的分压是否相同？分体积是否相同？
7. Van der Waals 状态方程中的 a 、 b 反映了实际气体与理想气体的偏差，它们的物理意义是什么？
8. 简述临界现象。处于临界点的各种物质有何共同特性？为什么气体在临界温度以上，无论加多大压力也不能使其液化？
9. 简述对应状态原理。 H_2 、 He 、 Ne 的对比参数算式与其他气体有何不同？
10. 气体的普遍化压缩因子图有什么用途？

【思考与讨论参考答案】

1. 一样。
2. 体积一样，一定量纯物质 p 、 V 、 T 中有两个是独立变量。确定两个变量后，也就确定了物质所处的状态，其他物理性质也是一样的。
3. 略
4. N_2 的摩尔分数 = 0.5， N_2 质量分数 = N_2 质量 / 总质量 = $\frac{28 \times 1}{28 \times 1 + 32 \times 1} = 0.47$ 。
5. B 组分的分压为 p_B ，总压为 p ， $p_B = y_B p$ ， $\sum_B p_B = p$ ，相同。
6. 适用，相同，不相同。
7. a 反映了分子间引力，分子间引力与分子间距离 6 次方成反比，相当于与摩尔体积的平方成反比，比例系数即 a 。 b 为 1mol 气体分子本身占有的体积。
8. 略
9. 对应状态原理内容略。对比温度： $T_r = \frac{T}{T_c + 8K}$ ，对比压力： $p_r = \frac{p}{p_c + 800kPa}$ ，对比体积算式相同。
10. 通过实际气体 pVT 中的两个量估算第三个量。

二、填空题

1. 理想气体微观模型必须具有的两个特征是：_____和_____。
2. 恒温条件下测定了一系列低压下的某气体 p 、 V_m 值，则可在 pV_m - p 图上用_____法求摩尔气体常数 R 的准确值， R 的量纲是_____。
3. 要使气体液化，一般需要_____和_____。
4. 用理想气体状态方程估算 298K、101325kPa 下纯 N_2 的密度 = _____。
5. 用理想气体状态方程估算 373K、101325kPa 下水蒸气的密度 = _____。

6. 温度为_____，压力为_____，此条件常称为气体的标准状况。
7. 在 300K、200kPa 下，测得 Ne 与 Ar 混合气体的密度为 $2.372\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。则混合气体中 Ne 的摩尔分数为_____。(Ne 相对原子量 20.2，Ar 相对原子量 39.9)
8. 如果空气的组成（摩尔百分数）可以近似认为含 N_2 78%， O_2 21%，Ar 1%。298K、101325Pa 下空气中 O_2 的分压=_____。
9. 在 360K、500kPa 下，摩尔分数 $y_B=0.6$ 的 A、B 理想气体混合物中，A 气体的分压力 p_A =_____。
10. 恒压下，为了将某带小孔的容器中温度为 300K 的气体赶出 1/3，需将系统（设容积不变）加热到_____K。
11. 乙醇的正常沸点为 351.6K，则该温度下乙醇的饱和蒸气压为_____。
12. 当液体的饱和蒸气压与外压相当时的温度称为_____。
13. 水在 298K 下的饱和蒸气压为 3.17kPa，湿度表显示空气的相对湿度为 50%，那么空气中水蒸气的分压为_____。
14. 一带隔板（隔板体积忽略）的容器中，两侧装有理想气体 A，压力如图 1-2 所示，抽去隔板并达到平衡后气体的压力为_____。

200kPa, 60dm ³	100kPa, 40dm ³
------------------------------	------------------------------

图 1-2 第 14 题示意图

15. 图 1-2 中隔板两侧若装有不同种类的理想气体 A 和 B，如图 1-3，抽去隔板并达到平衡后气体的总压力为_____，A 气体的分体积为_____，B 气体的分体积为_____。

A 200kPa, 60dm ³	B 100kPa, 40dm ³
-----------------------------------	-----------------------------------

图 1-3 第 15 题示意图

16. 恒压下，物质的量恒定的某理想气体，其温度随体积的变化率：
 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p =$ _____。
17. 若不同气体有两个对比状态参数相当，则第三个对比状态参数_____。
18. 理想气体的压缩因子 $Z =$ _____；1mol、400K、3.282dm³、1.00MPa 的 N_2 压缩因子 $Z =$ _____。
19. 临界点处的 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T =$ _____； $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T =$ _____。
20. 水的临界温度为 374℃，则 298K 时水蒸气的对比温度为_____。

【填空题参考答案】

- | | |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1. 分子本身不占体积，分子间无作用力 | 5. $0.588\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| 2. 外推， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | 6. 273.15K，101.325kPa |
| 3. 降温，加压 | 7. 0.524 |
| 4. $1.15\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 8. 21278Pa |

9. 200kPa
 10. 450K
 11. 101325kPa
 12. 沸点
 13. 1.58kPa
 14. 160kPa
 15. 160kPa, 75dm³, 25dm³
16. $\frac{p}{nR}$
 17. 大致相当
 18. 1, 0.987
 19. 0, 0
 20. 0.46

三、选择题

1. 以下哪一种情况更接近于理想气体? ()
 A. 低温高压 B. 高温高压 C. 低温低压 D. 高温低压
2. 理想气体状态方程 $pV=nRT$ 包括了三个气体定律, 它们是 ()
 A. 玻义耳定律、盖-吕萨克定律和道尔顿定律
 B. 玻义耳定律、阿伏加德罗定律和阿马格定律
 C. 阿伏加德罗定律、盖-吕萨克定律和玻义耳定律
 D. 盖-吕萨克定律、阿伏加德罗定律和阿马格定律
3. 对于理想气体, 下面不正确的是 ()
 A. 气体分子占有有一定体积 B. 恒压下降温体积一定膨胀
 C. 恒温条件下加压体积一定减小 D. $pV=nRT$
4. 在恒温、恒容容器中, 有 A、B 两种理想气体, A 的分压力为 p_A 。往容器中充入一定量的理想气体 C, 则 A 的分压力 ()
 A. 不变 B. 变小 C. 变大 D. 无法确定
5. 混合理想气体中的组分 B, 其物质的量 n_B 为 ()
 A. $n_B = \frac{p_B V_{\text{总}}}{RT}$ B. $n_B = \frac{p_B V_{\text{总}}}{RT}$ C. $n_B = \frac{p_B V_B}{RT}$ D. 以上都不对
6. 一容器中有 A、B、C 三种理想气体的混合物, 摩尔分数分别为 0.5、0.3 和 0.2, 容器总压力为 4.0×10^3 kPa, 则 A 和 B 的分压力分别为 ()
 A. 1.2×10^3 kPa, 2.0×10^3 kPa B. 2.0×10^3 kPa, 1.2×10^3 kPa
 C. 4.0×10^3 kPa, 2.4×10^3 kPa D. 以上都不对
7. 如图 1-4, 隔板两侧为温度、压力同为 T 、 p 的同体积纯气体 A 和纯气体 B, 抽去隔板后形成 A、B 混合气体。如果 A、B 均为理想气体, 那么混合后以下正确的是 ()
 A. 系统总压为 p B. A 和 B 的分压为 p
 C. A 的分体积为增加一倍 D. A 的分体积为减小一倍



图 1-4 第 7 和第 10 题示意图

8. 气体在其 Boyle 温度下, $\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} = ()$ (Z 为该气体压缩因子)
 A. -1 B. 0 C. 1 D. 不确定
9. 设 B 为实际气体混合气体中的一个组分, 下面选项正确的是 ()

A. $\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n}$ B. $\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n}$ C. $p_B V_B = n_B R T$ D. $\frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V}$

10. 如果图 1-4 中 A 和 B 为不同种类的任意实际气体，如果混合后保持系统温度为 T，那么以下说法正确的是 ()

- A. A 的分压为 $p/2$ B. 系统总压为 p
 C. A、B 的分体积相同 D. 以上都不准确

11. 某纯物质的液体与其蒸气达到平衡，以下有关其饱和蒸气压的说法正确的是 ()

- A. 饱和蒸气压与系统温度有关 B. 饱和蒸气压与系统压力有关
 C. 饱和蒸气压与液体的物质的量有关 D. 饱和蒸气压与气体的物质的量有关

12. 加压使实际气体液化，必要条件是气体温度 ()

- A. 玻义耳温度之下 B. 临界温度之下
 C. 高于正常沸点 D. 临界温度之上

13. 图 1-5 中的 CO_2 的 p - V 曲线中，温度等于临界温度的是 ()

- A. 曲线 A B. 曲线 B C. 曲线 C D. 曲线 D

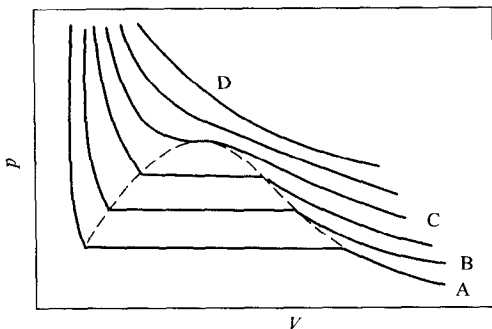


图 1-5 第 13 题示意图

14. 在临界点处，下面说法不正确的是 ()

- A. 液相摩尔体积与气相摩尔体积相等 B. 液相与气相之间不存在界面
 C. 气、液、固三相共存 D. 液相与气相密度相等

15. 在 298.15K，A，B 两个抽空的容器中分别装有 100g 和 200g 的水。当达到气液平衡时，两个容器中的水蒸气压力分别为 p_A 和 p_B ，则有 ()

- A. $p_A < p_B$ B. $p_A > p_B$ C. $p_A = p_B$ D. 无法确定

16. 在一定的 T 、 p 下，实际气体 A 的摩尔体积小于理想气体。那么，气体 A 在此 T 、 p 下的压缩因子 Z _____ 1。()

- A. = B. > C. < D. 不能判断

17. 实际气体在分子间引力占主导地位情况下，压缩因子 Z _____ 1。()

- A. = B. > C. < D. 不能判断

18. O_2 、 CO_2 、 N_2 、 CH_4 的临界温度是 155K、304K、126K、190K。在 298K 时，以上气体的对比温度最大的是 ()

- A. O_2 B. CO_2 C. N_2 D. CH_4

19. O_2 、 CO_2 、 N_2 、 CH_4 的临界温度是 155K、304K、126K、190K。由普遍化压缩

因子图 1-1, 在对比压力均为 1, 温度为 304K 时, 以上气体压缩因子最小的是 ()

- A. O₂ B. CO₂ C. N₂ D. CH₄

20. 如果有两类气体的对比温度、对比压力相同, 那么, 以下说法正确的是 ()

- A. 两种气体的温度近似相同 B. 两种气体体积近似相同
C. 两种气体的压力近似相同 D. 两种气体的压缩因子近似相同

【选择题参考答案】

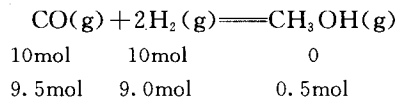
1. D 2. C 3. A 4. A 5. B 6. B 7. A 8. B 9. A 10. D
11. A 12. B 13. C 14. C 15. C 16. C 17. C 18. C 19. B 20. D

四、综合应用题

1. 反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 在 1m^3 恒容反应器中进行, 反应开始时反应器中含有 10mol CO 、 10mol H_2 和 5mol N_2 。当 CO 转化率达到 5.0% 时, 若反应温度为 600K , 反应器中各个组分的分压和分体积是多少? (各个气体均看作理想气体)

解: 当 CO 转化率达到 5% 时, 反应消耗 0.5mol CO 。

有如下物料衡算:



CO 分压:

$$p(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})RT}{V} = \frac{9.5\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 600\text{K}}{1\text{m}^3} = 47.4\text{kPa}$$

H₂ 分压:

$$p(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)RT}{V} = \frac{9.0\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 600\text{K}}{1\text{m}^3} = 44.9\text{kPa}$$

CH₃OH 分压:

$$\begin{aligned} p(\text{CH}_3\text{OH}) &= \frac{n(\text{CH}_3\text{OH})RT}{V} = \frac{0.5\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 600\text{K}}{1\text{m}^3} \\ &= 2.5\text{kPa} \end{aligned}$$

N₂ 分压:

$$p(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)RT}{V} = \frac{5\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 600\text{K}}{1\text{m}^3} = 25\text{kPa}$$

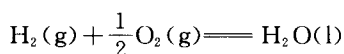
2. 分析氢气和氧气的混合物, 让它通过加热的氧化铜和干燥管。

氢还原氧化铜: $\text{CuO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

氧与铜反应: $\text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuO}(\text{s})$

已知 100mL 、 25°C 、压力为 100kPa 的被测混合物通过氧化铜后, 得到 84.5mL 的干燥氧气 (仍为 25°C 、 100kPa)。求混合气体的原始组成。

解: 反应总效果相当于



设通过氧化铜前混合气体的体积为 V_1 , 通过氧化铜后体积为 V_2 。

混合前

$$[n(\text{H}_2) + n(\text{O}_2)]RT = pV_1$$

混合后

$$[n(\text{O}_2) - 0.5n(\text{H}_2)]RT = pV_2$$

解得

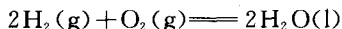
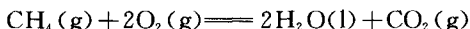
$$n(\text{H}_2) = \frac{2}{3} \times \frac{p}{RT} (V_1 - V_2)$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{2}{3} \times \frac{p}{RT} \left(\frac{1}{2}V_1 + V_2 \right)$$

$$y(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{O}_2)} = \frac{V_1 - V_2}{\frac{3}{2}V_1} = \frac{100 - 84.5}{\frac{3}{2} \times 100} = 10.3\%$$

3. 使 32mL 的 CH_4 、 H_2 和 N_2 的气体混合物在 61mL 的 O_2 中充分燃烧，残余气体的体积为 34.5mL，其中 24.1mL 被烧碱溶液吸收，试确定混合气体中 CH_4 、 H_2 和 N_2 的体积百分数（所有体积都在相同室温和压力条件下测得）。

解： CH_4 、 H_2 与 O_2 的反应式分别为：



设混合气体中各气体的体积为 $V(\text{CH}_4)$ 、 $V(\text{H}_2)$ 、 $V(\text{N}_2)$ ，由题给条件：

$$V(\text{CH}_4) + V(\text{H}_2) + V(\text{N}_2) = 32\text{mL}$$

$$V(\text{CH}_4) = V(\text{CO}_2) = 24.1\text{mL}$$

得

$$V(\text{H}_2) + V(\text{N}_2) = 7.9\text{mL} \quad (1)$$

设残余氧气的体积为 $V(\text{O}_2)$ ，则有

$$V(\text{N}_2) + V(\text{O}_2) = (34.5 - 24.1)\text{mL} = 10.4\text{mL} \quad (2)$$

从反应式看出，1 体积 CH_4 需消耗 2 体积 O_2 ，2 体积 H_2 要消耗 1 体积 O_2 ，所以

$$2V(\text{CH}_4) + \frac{1}{2}V(\text{H}_2) + V(\text{O}_2) = 61\text{mL}$$

利用 $V(\text{CH}_4) = V(\text{CO}_2) = 24.1\text{mL}$ ，上式可化为

$$\frac{1}{2}V(\text{H}_2) + V(\text{O}_2) = (61 - 2 \times 24.1)\text{mL} = 12.8\text{mL} \quad (3)$$

将式 (2)、式 (3) 联立，得

$$\frac{1}{2}V(\text{H}_2) - V(\text{N}_2) = 2.4\text{mL} \quad (4)$$

再将式 (1)、式 (4) 联立，得

$$V(\text{H}_2) = 6.87\text{mL}, V(\text{N}_2) = 1.03\text{mL}$$

原始混合气体积百分数为

$$y(\text{CH}_4) = \frac{24.1}{32} \times 100\% = 75.3\%$$

$$y(\text{H}_2) = \frac{6.87}{32} \times 100\% = 21.5\%$$

$$y(\text{N}_2) = \frac{1.03}{32} \times 100\% = 3.2\%$$

4. 在 0°C ，不同压力下，氩的密度实验值如下。求氩的原子量是多少？

p/kPa	25.3313	50.6625	75.9933	101.325
$\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.44578	0.8918	1.3381	1.7846

解：计算各压力下密度和压力的比值 ρ/p

p/kPa	25.3313	50.6625	75.9933	101.325
$(\rho/p)/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{kPa}^{-1}$	0.017598	0.017603	0.017608	0.017613

以 ρ/p 对 p 作图 1-6，在图上将 ρ/p 外推到 $p \rightarrow 0$ ，得

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\rho}{p} = 0.017593 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}$$

在 $p \rightarrow 0$ 时，气体可视为理想气体，故有

$$M = RT \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\rho}{p} = 8.314 \times 273.15 \times 0.017593 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1} = 39.95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因氩是单原子分子，故原子量为 39.95。

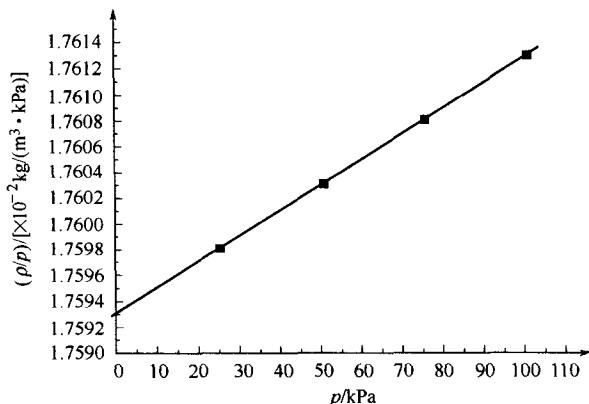


图 1-6 $(\rho/p)-p$ 图

5. 1mol N_2 在 273K 时的体积为 224cm^3 ，计算其压力：

① 用理想气体状态方程；

② 用 Van der Waals 方程。

解：①
$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273\text{K}}{224 \times 10^{-6}\text{m}^3} = 10.13 \times 10^6 \text{ Pa} = 10.13 \text{ MPa}$$

② N_2 的 Van der Waals 参数

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

N_2 摩尔体积 $V_m = 224 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

由 Van der Waals 方程

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

得
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$= \frac{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273\text{K}}{224 \times 10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} - 0.0391 \times 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.141\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(224 \times 10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2} = 9.47 \times 10^6 \text{ Pa} = 9.47 \text{ MPa}$$

6. 将 0.153g 液体试样气化，在大气压 99484Pa，室温 20°C 时，测得被该蒸气排出的空

气在水上收集到的体积是 35.1cm^3 ，求此化合物的分子量。20°C 水的蒸气压是 2327.5Pa。

解：将该气体看作理想气体，根据式 $pV = \frac{m}{M}RT$ 求摩尔质量的近似值。由于在水上收集到的空气是饱和了水蒸气的，所以必须减去水蒸气的分压。

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.153\text{g} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293\text{K}}{(99484 - 2327.5)\text{Pa} \times 35.1 \times 10^{-6}\text{m}^3} = 109\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以分子量是 109。

7. 368K 下 A 与 B 两种液体完全不互溶。A、B 混合物中，368K 下 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 85.33kPa 和 16.0kPa，求气液平衡后，蒸气中 A 和 B 的质量比为多少？A 的摩尔质量为 $18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，B 的摩尔质量为 $157\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：达到气液平衡后气体中 A 和 B 的物质的量分别为 n_A 、 n_B ，混合气体物中 A 蒸气分压为 85.33kPa，B 蒸气分压为 16.0kPa。

$$p_A V = n_A RT; p_B V = n_B RT$$

式中，V 为混合气体体积；T 为温度； p_A 、 p_B 为 A 和 B 的蒸气分压。

约去 V、T、R 得

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{p_B}{p_A} = \frac{16.0\text{kPa}}{85.33\text{kPa}} = 0.1875$$

蒸气中 B 和 A 的质量比为

$$\frac{m_B}{m_A} = \frac{n_B M_B}{n_A M_A} = 0.1875 \times \frac{157}{18.0} = 1.635$$

8. 373.15K 下 10m^3 的带活塞容器中有水蒸气、空气的混合气体，总压为 101325Pa，相对湿度 50%。恒温下推动活塞压缩混合气体，求体积压缩到 2m^3 时容器中气体的总压力和空气、水蒸气和凝结水的物质的量。

解：373.15K 时，水的饱和蒸气压为 101325Pa。

所以容器中水蒸气的初始分压力

$$p_w = 101325\text{Pa} \times 0.5 = 50662.5\text{Pa}$$

空气初始分压力

$$p_a = p_{\text{总}} - p_w = 50662.5\text{Pa}$$

压缩到 2m^3 时空气的分压力为

$$p'_a = 50662.5\text{Pa} \times \frac{10\text{m}^3}{2\text{m}^3} = 253312.5\text{Pa}$$

如果不考虑水的液化， $p'_w = 50662.5\text{Pa} \times \frac{10\text{m}^3}{2\text{m}^3} = 253312.5\text{Pa}$ 。

此时水的分压已经大于其饱和蒸气压，所以会有部分水凝结。平衡后水的分压力 $p'_w = 101325\text{Pa}$ 。

压缩后气体总压力

$$p'_{\text{总}} = p'_a + p'_w = 354638\text{Pa}$$

容器中空气物质的量

$$n_a = \frac{50662.5\text{Pa} \times 10\text{m}^3}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373.15\text{K}} = 163.3\text{mol}$$

压缩前混合气体中水蒸气的量

$$n_w = n_a = 163.3\text{mol}$$

压缩后混合气体中水蒸气的量为

$$n'_{\text{水蒸气}} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 2 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373.15 \text{ K}} = 65.3 \text{ mol}$$

凝结水的物质的量: $n_{\text{凝结水}} = n_{\text{水}} - n'_{\text{水蒸气}} = 98 \text{ mol}$

注: 题中液态水的体积不超过 163 cm^3 , 与系统体积 2 m^3 相比可忽略。

9. 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: ① 用理想气体状态方程

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 473 \text{ K}}{0.311 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 12.6 \times 10^6 \text{ Pa} = 12.6 \text{ MPa}$$

② 用普遍化压缩因子图

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

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

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

10. 请推出范德华常数与临界常数之间的关系和范德华方程的对比形式(即普遍化范德华方程)。

证明: 范德华方程
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1)$$

依据临界条件得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_{c,m} - b)^2} + \frac{2a}{V_{c,m}^3} = 0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_{c,m} - b)^3} - \frac{6a}{V_{c,m}^4} = 0 \quad (3)$$

临界态的范德华方程

$$\left(p_c + \frac{a}{V_{c,m}^2}\right)(V_{c,m} - b) = RT_c \quad (4)$$

由式(2)~式(4)可得到范德华常数与临界常数之间的关系

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

或

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64p_c}, b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

用对比状态参数来取代式(1)的参数, 即以 $p = p_r p_c$, $V_m = V_r V_c$ 和 $T = T_r T_c$ 代入式(1)得

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

将范德华常数 a 、 b 与临界常数之间的关系代入上式, 稍加整理得如下普遍化范德华方程

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$