



圣才考研网

www.100exam.com

✓ 扫一扫 送本书 **手机版**

✓ 摇一摇 找学友互动学习

✓ 播一播 看名师直播答疑



国内外经典教材辅导系列·理工类

# 傅献彩 《物理化学》

(第5版)

## 笔记和课后习题 (含考研真题) 详解

主编：圣才考研网  
www.100exam.com

**买一  
送五**



**510元大礼包**

- 送1** 视频课程 (46小时, 价值300元)
- 送2** 3D电子书 (价值20元)
- 送3** 3D题库【名校考研真题+课后习题+章节题库+模拟试题】 (价值75元)
- 送4** 手机版【电子书/题库】(价值95元)
- 送5** 圣才学习卡 (价值20元)

详情登录：圣才考研网 (www.100exam.com) 首页的【购书大礼包】，  
刮开本书所贴防伪标的密码享受购书大礼包增值服务。

特别提醒：本书提供名师考前直播答疑，手机电脑均可观看，**扫一扫**  
本书右上角二维码下载电子书学习。

本书提供  
名师考前  
直播答疑

中国石化出版社

HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM

教·育·出·版·中·心

圣才考研网  
www.100exam.com

网络课程·题库·光盘·图书  
购书送大礼包

密码

国内外经典教材辅导系列·理工类

# 傅献彩《物理化学》 (第5版)

笔记和课后习题(含考研真题)详解

主编：圣才考考网

www.100exam.com

中国石化出版社

## 内 容 提 要

国内外经典教材辅导系列是一套全面解析当前国内外各大院校权威教科书的辅导资料。本书是傅献彩《物理化学》(第5版)的学习辅导书。本书基本遵循第5版的章目编排,共分14章,每章由三部分组成:第一部分为复习笔记,总结本章的重难点内容;第二部分是课(章)后习题详解,对第5版的所有习题都进行了详细的分析和解答;第三部分为考研真题详解,精选近年考研真题,并提供了详细的解答。

圣才考研网(www.100exam.com)提供傅献彩《物理化学》网授精讲班【教材精讲+考研真题申讲】、3D电子书、3D题库(详细介绍参见本书书前彩页)。随书赠送大礼包大礼包增值服务【300元网授班+95元3D电子书(题库)+95元手机版电子书(题库)+20元圣才学习卡】。扫一扫本书封面的二维码,可免费下载本书手机版;摇一摇本书手机版,可找所有学习本书的学友,交友学习两不误;摇一摇本书手机版,可找所有学习本书的学友,交友学习两不误;本书提供名师考前直播答疑,手机电脑均可观看,直播答疑在考前推出(具体时间见网站公告)。

### 图书在版编目(CIP)数据

傅献彩《物理化学》(第5版)笔记和课后习题(含  
考研真题)详解/圣才考研网主编. —北京:中国石  
化出版社,2015.6

(国内外经典教材辅导系列)  
ISBN 978-7-5114-3355-8

I. ①傅… II. ①圣… III. ①物理化学-研究生-入  
学考试-自学参考资料 IV. ①064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 106966 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者  
以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

保定华泰印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 22.75 印张 4 彩页 576 千字

2015 年 6 月第 1 版 2015 年 6 月第 1 次印刷

定价:48.00 元

# 《国内外经典教材辅导系列·理工类》

## 编 委 会

主编：圣才考研网(www.100exam.com)

编委：邱亚辉 娄旭海 肖 萌 段瑞权 赵芳微  
涂幸运 黄 顺 谢盼盼 陈敬龙 胡文杰  
张宝霞 倪彦辉 黄前海 万军辉 李昌付

# 序 言

我国各大院校一般都把国内外通用的权威教科书作为本科生和研究生学习专业课程的参考教材,这些教材甚至被很多考试(特别是硕士和博士入学考试)和培训项目作为指定参考书。为了帮助读者更好地学习专业课,我们有针对性地编著了一套学习国内外教材的复习资料,并提供配套的名师讲堂、3D电子书和3D题库。

傅献彩主编的《物理化学》(高等教育出版社)是我国高校采用较多的物理化学权威教材之一。作为该教材的学习辅导书,本书具有以下几个方面的特点:

1. 整理名校笔记,浓缩内容精华。本书每章的复习笔记均对本章的重难点进行了整理,并参考了国内名校名师讲授该教材的课堂笔记。因此,本书的内容几乎浓缩了该教材的所有知识精华。

2. 解析课后习题,提供详尽答案。本书参考大量物理化学相关资料对傅献彩《物理化学》的课(章)后习题进行了详细的分析和解答,并对相关重要知识点进行了延伸和归纳。

3. 精选考研真题,巩固重难点知识。为了强化对重要知识点的理解,本书精选了部分名校近几年的物理化学考研真题,这些高校大部分以该教材作为考研参考书目。所选考研真题基本涵盖了各个章节的考点和难点,特别注重联系实际,凸显当前热点,同时精选了大量现实案例并进行了分析。

购买本书享受大礼包增值服务,登录圣才考研网([www.100exam.com](http://www.100exam.com)),刮开所购图书封面防伪标的密码,即可享受大礼包增值服务:①46小时网授精讲班【教材精讲+考研真题串讲】(价值300元);②本书3D电子书(价值20元);③3D题库【名校考研真题+课后习题+章节题库+模拟试题】(价值75元);④手机版【电子书/题库】(价值95元);⑤圣才学习卡(价值20元),可在圣才学习网旗下所有网站进行消费。扫一扫本书封面的二维码,可免费下载本书手机版;摇一摇本书手机版,可找所有学习本书的学友,交友学习两不误;摇一摇本书手机版,可找所有学习本书的学友,交友学习两不误;本书提供名师考前直播答疑,手机电脑均可观看,直播答疑在考前推出(具体时间见网站公告)。

与本书相配套,圣才考研网提供傅献彩《物理化学》网授精讲班【教材精讲+考研真题串讲】、3D电子书、3D题库(免费下载,送手机版)(详细介绍参见本书书前彩页)。

要深深牢记:考研不是一般考试,概念题(名词解释)要当作简答题来回答,简答题要当作论述题来解答,而论述题的答案要像是论文,多答不扣分。有的论述题的答案简直就是一份优秀的论文(其实很多考研真题就是选自一篇专题论文,完全需要当作论文来回答)!

圣才考研网([www.100exam.com](http://www.100exam.com))是圣才学习网旗下的考研考博专业网站,提供考研公共课和全国500所院校考研考博专业课辅导【一对一辅导、网授精讲班等】、3D电子书、3D题库(免费下载,免费升级)、全套资料(历年真题及答案、笔记讲义等)、国内外经典教材名师讲堂、考研教辅图书等。

考研辅导: [www.100exam.com](http://www.100exam.com)(圣才考研网)

官方总站: [www.100xuexi.com](http://www.100xuexi.com)(圣才学习网)

圣才学习网编辑部

# 目 录

第 1 章 气体 .....	( 1 )
1.1 复习笔记 .....	( 1 )
1.2 课后习题详解 .....	( 5 )
1.3 名校考研真题详解 .....	( 18 )
第 2 章 热力学第一定律 .....	( 19 )
2.1 复习笔记 .....	( 19 )
2.2 课后习题详解 .....	( 24 )
2.3 名校考研真题详解 .....	( 42 )
第 3 章 热力学第二定律 .....	( 45 )
3.1 复习笔记 .....	( 45 )
3.2 课后习题详解 .....	( 51 )
3.3 名校考研真题详解 .....	( 66 )
第 4 章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用 .....	( 71 )
4.1 复习笔记 .....	( 71 )
4.2 课后习题详解 .....	( 77 )
4.3 名校考研真题详解 .....	( 90 )
第 5 章 相平衡 .....	( 94 )
5.1 复习笔记 .....	( 94 )
5.2 课后习题详解 .....	( 103 )
5.3 名校考研真题详解 .....	( 120 )
第 6 章 化学平衡 .....	( 125 )
6.1 复习笔记 .....	( 125 )
6.2 课后习题详解 .....	( 129 )
6.3 名校考研真题详解 .....	( 147 )
第 7 章 统计热力学基础 .....	( 152 )
7.1 复习笔记 .....	( 152 )
7.2 课后习题详解 .....	( 157 )
7.3 名校考研真题详解 .....	( 172 )
第 8 章 电解质溶液 .....	( 175 )
8.1 复习笔记 .....	( 175 )
8.2 课后习题详解 .....	( 179 )
8.3 名校考研真题详解 .....	( 195 )

<b>第9章 可逆电池的电动势及其应用</b> .....	(197)
9.1 复习笔记 .....	(197)
9.2 课后习题详解 .....	(201)
9.3 名校考研真题详解 .....	(227)
<b>第10章 电解与极化作用</b> .....	(232)
10.1 复习笔记 .....	(232)
10.2 课后习题详解 .....	(235)
10.3 名校考研真题详解 .....	(247)
<b>第11章 化学动力学基础(一)</b> .....	(250)
11.1 复习笔记 .....	(250)
11.2 课后习题详解 .....	(256)
11.3 名校考研真题详解 .....	(282)
<b>第12章 化学动力学基础(二)</b> .....	(288)
12.1 复习笔记 .....	(288)
12.2 课后习题详解 .....	(294)
12.3 名校考研真题详解 .....	(315)
<b>第13章 表面物理化学</b> .....	(317)
13.1 复习笔记 .....	(317)
13.2 课后习题详解 .....	(325)
13.3 名校考研真题详解 .....	(334)
<b>第14章 胶体分散系统和大分子溶液</b> .....	(338)
14.1 复习笔记 .....	(338)
14.2 课后习题详解 .....	(347)
14.3 名校考研真题详解 .....	(357)

# 第1章 气体

## 1.1 复习笔记

### 一、气体分子动理论

#### 1. 理想气体

理想气体：在任何压力、任何温度下都符合理想气体状态方程  $pV = nRT$  的气体。

理想气体状态方程中， $p$  为气体压力，单位是 Pa； $V$  为气体的体积，单位是  $\text{m}^3$ ； $n$  为物质的量，单位是 mol； $T$  为热力学温度，单位是 K； $R$  是摩尔气体常数， $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

#### 2. 气体分子动理论的基本公式

(1) 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。

(2) 气体的根均方速率

$$u = \sqrt{\frac{\sum_i n_i u_i^2}{n}}$$

式中， $u$  称为气体的根均方速率； $\sum_i n_i u_i^2 = \sum_i n_i u_{i,x}^2 + \sum_i n_i u_{i,y}^2 + \sum_i n_i u_{i,z}^2$ 。

(3) 气体压力和根均方速率的关系（根据气体分子动理论导出的基本方程式）

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

式中， $p$  为  $N$  个分子与器壁碰撞后所产生的总效应，具有统计平均的意义； $V$  为气体体积； $m$  为气体质量； $N$  为气体分子个数； $u$  为气体的根均方速率，也是一个微观量的统计平均值。

#### 3. 压力和温度的统计概念

- (1) 压力是大量分子集合所产生的总效应。
- (2) 温度与大量分子的平均平动能具有函数关系，反映了大量分子无规则运动的剧烈程度。

### 二、摩尔气体常数( $R$ )

各种气体在压力趋于零时， $(pV_m/T)_{p \rightarrow 0}$  均趋于一个共同的极限值  $R$ ， $R$  为摩尔气体常数，可以利用外推法求得： $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

### 三、理想气体的状态图

一定量的理想气体状态点在  $p, V, T$  空间坐标中可构成一个曲面，所有符合于理想气体的气体都出现在这个曲面上，且都满足关系式： $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ ，这个曲面就是理想气体的状态图，也称为相图。



#### 四、分子运动的速率分布

##### 1. Maxwell 速率分布定律

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

##### 2. 分子速率的三个统计平均值——最概然速率、数学平均速率与根均方速率

###### (1) 最概然速率

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \text{ 或 } v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

###### (2) 分子的数学平均速率

$$v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

###### (3) 三种速率的比值

$$v_m : v_a : u = \sqrt{\frac{2kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1 : 1.128 : 1.224$$

#### 五、分子平动能的分布

##### (1) 分子能量处于 $E \sim (E + dE)$ 之间的分子占总分子中的分数

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

能量分布函数  $f(E)$

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{kT} \right)^{1.5} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{1}{2}}$$

##### (2) 在二维平面能量大于某定值 $E_1$ 的分子分数

$$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

##### (3) 在三维空间能量大于某定值 $E_1$ 的分子分数

$$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{E_1}{kT}} \left( \frac{E_1}{kT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

#### 六、气体分子在重力场中的分布

假定气体符合理想气体状态方程，且在涉及高度范围内温度保持不变，则气体压力、密度、单位体积内气体的分子数与高度的关系分别为：

$$p = p_0 \exp\left( -\frac{mgh}{kT} \right)$$

$$\rho = \rho_0 \exp\left( -\frac{mgh}{kT} \right)$$

$$n = n_0 \exp\left( -\frac{mgh}{kT} \right)$$

以上三个公式均称为 Boltzmann(玻耳兹曼)公式。

#### 七、分子的碰撞频率和平均自由程

##### 1. 自由程

在分子的每两次连续碰撞之间所经过的路程称做分子的自由程，用  $l$  表示。

## 2. 平均自由程

自由程是在不断地无规则地改变着，其平均值称做平均自由程，用  $\bar{l}$  表示。

$$\bar{l} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$$

式中， $d$  表示有效直径，指的是两个分子的质心碰撞时所能达到的最短距离，其数值往往略大于分子本身的直径。

## 3. 分子的互碰频率

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

式中， $z$  为分子的互碰频率，为无量纲； $\mu$  为折合质量； $d_{AB}$  为 A, B 分子的有效半径之和。

## 4. 分子与器壁的碰撞频率

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

式中， $z$  的单位为 mol。

## 5. 分子隙流

气体分子通过小孔向外流出称为隙流。

隙流速度

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

# 八、实际气体

## 1. 实际气体的行为

在压力较高或温度较低时，实际气体与理想气体的偏差较大。用压缩因子 ( $Z$ ) 衡量偏差的大小。

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

理想气体的  $pV_m = RT$ ,  $Z = 1$ 。对实际气体，若  $Z > 1$ ，则  $pV_m > RT$ ，表示同温、同压下，实际气体的体积大于按理想气体方程计算的结果，即实际气体的可压缩性比理想气体小。当  $Z < 1$  时，情况则相反。

## 2. Boyle 温度

若在温度  $T$  时，有  $\left(\frac{\partial pV_m}{\partial p}\right)_{T,p \rightarrow 0} = 0$ ，则称此温度  $T$  为 Boyle 温度  $T_B$ 。

## 3. van der waals 方程式

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

式中， $a$  的单位为  $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ； $b$  的单位为  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $a$  和  $b$  都是只与气体的种类有关，而与温度无关的常数，称为范德华常数。

## 4. 维利方程

$$pV = A + B/V_m + C/V_m^2 + D/V_m^3 + \dots$$

式中， $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  称为第一、第二、第三 Virial (维利) 系数。

## 九、气液间的转变——实际气体的等温线和液化过程

### 1. 实际气体的等温线

理想气体的等温线为一条光滑的等轴双曲线，实际气体的等温线与理想气体的等温线不同。

实际气体的等温线特点如下：

(1) 低温时，在压力较高的条件下气体液化，在某一压力下气-液共存，曲线段为一条水平直线，在高压状态下为气态。

(2) 当温度达到某一温度时，气-液共存的水平直线缩成一点，等温线在此出现拐点，在此温度以上，无论加多大的压力，气体均不能液化。此温度称为临界温度，用  $T_c$  表示。拐点对应的压力，也就是此温度下使气体液化的最小压力，称为临界压力  $p_c$ 。

(3) 在高于  $T_c$  时，温度越高，曲线越接近于等轴双曲线，即在高温或低压下，气体越接近于理想气体。

### 2. van der waals 方程式的等温线

范氏方程展开后，可得

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

在一定温度下， $a$  和  $b$  有确定值。上式是体积的三次方程式，每一个  $p$  值可以得到三个  $V_m$  值，这三个  $V_m$  值可以有三种情况：(1) 一实根两虚根；(2) 三个相等的实根；(3) 三个数值不同的实根。因此可以绘制出  $p - V$  等温线，该曲线与实验曲线大致一样。

### 3. 对比状态和对比状态定律

#### (1) 对比状态

因范氏方程求得的曲线与实验曲线大致一样，从而可以通过曲线上临界点的特征(极大值、极小值、拐点三点重合)求出  $a$  和  $b$  的值。

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

将其代入 van der waals 方程，整理得到

$$\left( \frac{p}{p_c} + \frac{3V_{m,c}^2}{V_m^2} \right) \left( \frac{V_m}{V_{m,c}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c}$$

引入新变数，定义

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

$\pi$  称为对比压力， $\beta$  称为对比体积， $\tau$  称为对比温度。代入上式，得到 van der waals 的对比状态方程式，即

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

上式不含有因物质而异的常数  $a$ 、 $b$ ，并且与物质的量无关。

#### (2) 对比状态定律

任何适于 van der waals 公式的气体都能满足式  $\left( \pi + \frac{3}{\beta^2} \right) (3\beta - 1) = 8\tau$ ，且在相同的对比温度和对比压力下，就有相同的对比容积。此时，各物质的状态称为对比状态，这个关系称

为对比状态定律。

### 十、压缩因子——实际气体的有关计算

不同气体在相同的对比状态下，有大致相等的压缩因子。

用对比参数与临界参数替换  $p, V, T$ ，可得

$$Z = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \frac{\pi\beta}{\tau}$$

式中，van der waals 气体的  $\frac{p_c V_{m,c}}{RT_c}$  接近于一常数。又根据对比定律，在相同的  $\pi, \beta$  下有相同的  $\tau$ 。因此，在对比状态时，各气体也应有相同的压缩因子  $Z$ 。

可以根据查压缩因子图计算高压下气体的  $p, V, T$  关系。

## 1.2 课后习题详解

1. (1) 在  $0\text{ }^\circ\text{C}$  及  $101.325\text{ kPa}$  下，纯干空气的密度为  $1.293 \times 10^{-3}\text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，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  $538\text{ kPa}$ ，若放出压力为  $100\text{ kPa}$  的氮气  $160\text{ dm}^3$ ，钢瓶内的压力降为  $132\text{ kPa}$ ，试估计钢瓶的体积。设气体近似作为理想气体处理。

解：(1) 根据理想气体状态方程，有

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

即

$$\begin{aligned} M &= \frac{\rho RT}{p} \\ &= \frac{1.293\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\text{ K}}{1.013 \times 10^5\text{ Pa}} = 29.0 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 根据 Dalton 分压定律，在相同体积，相同压力条件下，可得

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

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

根据理想气体状态方程，在相同温度条件下，可得

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

因此钢瓶体积为  $39.4\text{ dm}^3$ 。

2. 两个体积相同的烧瓶中间用玻管相通，通入  $0.7\text{ mol}$  氮气后，使整个系统密封。开始时，两瓶的温度相同，都是  $300\text{ K}$ ，压力为  $50\text{ kPa}$ ，今若将一个烧瓶浸入  $400\text{ K}$  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  $400\text{ K}$  的烧瓶中气体的压力。

解：两体积相同的烧瓶中，在温度为  $300\text{ K}$ ，压力为  $50\text{ kPa}$  的条件下通入  $0.7\text{ mol}$  氮气，则两烧瓶中均有  $0.7/2 = 0.35\text{ mol}$  的氮气。

根据理想气体状态方程，烧瓶的体积为

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.35\text{ mol} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\text{ K}}{50 \times 10^3\text{ Pa}} = 17.5 \times 10^{-3}\text{ m}^3$$

将一个烧瓶浸入 400 K 油浴中，另一烧瓶保持 300 K。当两烧瓶平衡后，两烧瓶的压力相等，对应的两烧瓶体积也相等，设 400 K 的烧瓶中氮气的物质的量为  $n_1$ ，300 K 烧瓶中氮气的物质的量为  $n_2$ ，则有

$$p_1 = p_2, \quad \frac{n_1 RT_1}{V} = \frac{n_2 RT_2}{V}, \quad n_1 T_1 = n_2 T_2$$

又因为充入氮气的总量为 0.7 mol，则  $n_2 = 0.7 - n_1$ ，代入上式得

$$n_1 \times 400 \text{ K} = (0.7 \text{ mol} - n_1) \times 300 \text{ K}$$

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

400 K 烧瓶中的压力为

$$p = \frac{n_1 RT_1}{V} = \frac{0.3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 400 \text{ K}}{17.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 57 \times 10^3 \text{ Pa}$$

即 400 K 烧瓶中氮气的物质的量为 0.3 mol，压力为 57 kPa，另一烧瓶中氮气的物质的量为 0.4 mol。

3. 在 293 K 和 100 kPa 时，将 He(g) 充入体积为 1 dm<sup>3</sup> 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：在气球可承受范围内，将 He(g) 充入，此时气球内压力、温度均与外界相等，即  $p_1 = 100 \text{ kPa}$ ， $T_1 = 293 \text{ K}$ ， $V_1 = 1 \text{ dm}^3$ ；

当上升至某一高度， $p_2 = 28 \text{ kPa}$ ， $T_2 = 230 \text{ K}$  时，根据理想气体状态方程，有  $V = \frac{nRT}{p}$ ，因此

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2/p_2}{T_1/p_1} = \frac{T_2 \cdot p_1}{T_1 \cdot p_2} = \frac{230 \text{ K} \times 100 \text{ kPa}}{293 \text{ K} \times 28 \text{ kPa}} = 2.8。$$

4. 有 2.0 dm<sup>3</sup> 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 O<sub>2</sub>(g) 和 N<sub>2</sub>(g) 的体积分数分别为 0.21 和 0.79，试求

(1) H<sub>2</sub>O(g)，O<sub>2</sub>(g)，N<sub>2</sub>(g) 的分体积；

(2) O<sub>2</sub>(g)，N<sub>2</sub>(g) 在潮湿空气中的分压力。

解：(1) 在潮湿空气中，水气的分压为 12.33 kPa。

根据 Dalton 分压定律，有

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

根据 Amagat 分体积定律，有

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} = 2.0 \text{ dm}^3 \times 0.122 = 0.244 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{空气}} = V - V_{\text{H}_2\text{O}} = 2.0 \text{ dm}^3 - 0.244 \text{ dm}^3 = 1.756 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{空气}} \cdot x_{\text{O}_2} = 1.756 \text{ dm}^3 \times 0.21 = 0.369 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{空气}} \cdot x_{\text{N}_2} = 1.756 \text{ dm}^3 \times 0.79 = 1.387 \text{ dm}^3$$

(2) 由 Dalton 分压定律，知

$$p_{\text{空气}} = p_{\text{总}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = 101.325 \text{ kPa} - 12.33 \text{ kPa} = 88.995 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{空气}} \cdot x_{\text{O}_2} = 88.995 \text{ kPa} \times 0.21 = 18.689 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{N}_2} = p_{\text{空气}} \cdot x_{\text{N}_2} = 88.995 \text{ kPa} \times 0.79 = 70.306 \text{ kPa}。$$

5. 3.45 g  $\text{H}_2(\text{g})$  放在  $10 \text{ dm}^3$  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: 已知  $\text{H}_2(\text{g})$  的摩尔等容热容  $C_{V,m} = 2.5R$ , 因  $\text{H}_2$  在密闭容器中加热, 所以能量为

$$E = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ = \frac{3.45 \times 10^{-3} \text{ kg}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (373 \text{ K} - 273 \text{ K}) = 3585.41 \text{ J}$$

由根均方速率公式  $u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ , 得

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

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 时,  $\text{H}_2(\text{g})$  的平均速率为

$$v_a = \frac{8RT}{\pi M} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{3.14 \times 2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1761.59 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

根均方速率为

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1911.54 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

最概然速率为

$$v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1560.77 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

因此, 有  $v_m : v_a : u = 1 : 1.128 : 1.224$ 。

同理, 在 373 K 时, 有

$$v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1761.00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

由  $v_m : v_a : u = 1 : 1.128 : 1.224$ , 可得

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

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

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: 若在 298 K 时有

$$\frac{NE_{1 \rightarrow \infty}}{N} = e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

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

则分子动能大于 10 kJ 的分子在总分子中几乎没有。

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, 最后其能量分布适合于 Maxwell 分布。试计算:

(1) 气体的温度;

(2) 能量介于  $1.98 \times 10^{-21} \text{ J}$  到  $2.02 \times 10^{-21} \text{ J}$  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) 由题意可知, 每一个分子的能量为  $2.0 \times 10^{-21}$  J, 则 1 mol 分子的平均平动能为

$$\bar{E}_{t,m} = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 2.0 \times 10^{-21} \text{ J} = 1204 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又因为  $\bar{E}_{t,m} = \frac{3}{2}RT$ , 所以

$$T = \frac{2\bar{E}_{t,m}}{3R} = \frac{2 \times 1204 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 96.54 \text{ K}$$

(2) 由于各分子的能量  $E = \frac{1}{2}mv^2$ , 微分得  $dE = mv dv$ , 代入下式

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

$$\text{可得 } \frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{kT} \right)^{1.5} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 96.54 \text{ K}} \right)^{1.5} \times e^{-\frac{1.98 \times 10^{-21} \text{ J}}{kT}} \times (1.98 \times 10^{-21})^{\frac{1}{2}} \times 0.04 \times 10^{-21} \\ = 9.28 \times 10^{-3}。$$

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  $d\nu_m = 0.1\nu_m$ ) 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: 分子速率在最概然速率  $\nu_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$  以及  $\nu_m + 0.1\nu_m$  之间的分子在总分子中的所占分数为

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp\left( \frac{-mv^2}{2kT} \right) v^2 dv \\ = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp\left( \frac{-m \cdot \frac{2kT}{m}}{2kT} \right) \cdot \frac{2kT}{m} \cdot \frac{1}{10} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \times 0.3679 \times \frac{1}{10} = 0.08。$$

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  $1.0 \text{ m}^3$  的体积内, 分子的互碰频率。

解: (1)  $N_2(g)$  分子的平均自由程只有一个分子移动, 则其平均自由程为

$$\bar{l} = \frac{\nu_a}{z'} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$$

根据理想气体状态方程, 有

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 0.024 \text{ m}^3$$

$n$  为单位体积内的分子个数, 所以

$$n = \frac{1}{0.024} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.47 \times 10^{25}$$

$$\bar{l} = \frac{0.707}{\pi d^2 n} = \frac{0.707}{3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times 2.47 \times 10^{25}} = 101.3 \text{ nm}$$

(2) 由  $z' = \sqrt{2} \frac{v_a t \pi d^2 n}{t} = \sqrt{2} v_a \pi d^2 n = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \pi d^2 n \cdot \sqrt{2}$ , 得每一个分子与其他分子的碰撞

频率为

$$z' = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{3.14 \times 28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} \times 3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times 2.47 \times 10^{25} \cdot \sqrt{2} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$= 4.65 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

(3) 根据分子的互撞次数公式  $z = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$ , 可得

$$z = 2 \times (2.47 \times 10^{25})^2 \times 3.14 \times (0.3 \times 10^{-9} \text{ nm})^2 \times \sqrt{\frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{3.14 \times 28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$= 5.74 \times 10^{34} \text{ s}^{-1}$$

11. 在一个容积为  $0.5 \text{ m}^3$  的钢瓶内, 放有  $16 \text{ kg}$  温度为  $500 \text{ K}$  的  $\text{CH}_4(\text{g})$ , 试计算容器内的压力。

(1) 用理想气体状态方程;

(2) 用 van der Waals 方程。已知  $\text{CH}_4(\text{g})$  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: (1) 根据理想气体状态方程, 可得

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{16 \text{ kg}}{16 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500 \text{ K}$$

$$= \frac{0.5 \text{ m}^3}{0.5 \text{ m}^3} = 8.314 \times 10^6 \text{ Pa}$$

(2) 根据 van der Waals 方程, 可得

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

$$= \frac{10^3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500 \text{ K}}{0.15 \text{ m}^3 - 10^3 \text{ mol} \times (0.427 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} - \frac{0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \times (10^3 \text{ mol})^2}{(0.5 \text{ m}^3)^2}$$

$$= 8.178 \times 10^6 \text{ Pa}$$

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:  $T_c = 304.3 \text{ K}$ ,  $p_c = 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_{m,c} = 0.0957 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试计算

(1)  $\text{CO}_2(\text{g})$  的 van der Waals 常数  $a$ ,  $b$  的值;

(2)  $313 \text{ K}$  时, 在容积为  $0.005 \text{ m}^3$  的容器内含有  $0.1 \text{ kg}$   $\text{CO}_2(\text{g})$ , 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。

解: (1)  $a = \frac{27 \cdot R^2 T_c^2}{64 \cdot p_c} = \frac{27 \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^2 \times (304.3 \text{ K})^2}{64 \times 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.366 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 304.3 \text{ K}}{8 \times 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}} = 4.29 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 根据 van der Waals 方程  $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ , 可得

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



$$= \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}}{0.005 \text{ m}^3} - \frac{0.366 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(2.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2}$$

$$\frac{0.1 \text{ kg}}{44 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} - 4.29 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1.13 \times 10^3 \text{ kPa}$$

(3) 根据理想气体方程, 可得

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

$$= \frac{0.1 \text{ kg}}{44 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}$$

$$= \frac{\quad}{0.005 \text{ m}^3}$$

$$= 1.18 \times 10^3 \text{ kPa}。$$

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) 假设气体为理想气体, 则根据理想气体状态方程, 有  $V = \frac{nRT}{p}$ , 从而,  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$ 。

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

此时热膨胀系数与温度的倒数成正比。

(2) 设气体为 van der Waals 气体, 则将 van der Waals 方程  $\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$  写成

$$T = \frac{p}{R} V_m + \frac{a}{R V_m} - \frac{pb}{R} - \frac{ab}{R V_m^2}$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V_m} \right)_p = \frac{p}{R} - \frac{a}{R V_m^2} + \frac{2ab}{R V_m^3}$$

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\left( \frac{\partial T}{\partial V_m} \right)_p} = \frac{R V_m^2}{p V_m^3 - a V_m + 2ab}$$

$$\text{所以 } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R V_m^2}{p V_m^3 - a V_m + 2ab}$$

则此时热膨胀系数与体积有一定的关系。

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, 哪一种气体更接近理想气体?