

物理化学习题集

郑州师专物化教研室翻印

前 言

我们收到不少学校来信，希望傅献彩、陈瑞华同志编写的“物理化学”一书中的习题解法编写成册，以便教学时参考。为了满足这些单位的要求，我们物化教学小组组织了几个同志编写了这本“物理化学习题集”。

这本“习题集”分上下两册。上册有七章（气态、热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、热力学在多组份体系中的应用、相平衡、化学平衡、统计热力学初步）。下册有七章（电解质溶液、可逆电池的电动势及其应用、电解与极化、化学动力学基础、吸附作用与多相催化作用、表面现象、胶体分散体系和大分子），习题的次序完全按照原书，以便对照使用。

为了使用单位能在上课前得到这本“习题集”，因而编写得很匆忙，再加上编写者水平有限，因而错误难免，希望各兄弟院校指正，以便进一步改进。

另外，物理化学题目一般一题可有多解。但因时间关系同时考虑到篇幅过于庞大。因此本习题集基本只给出一种解法。

本书仅供参加辅导工作的教师参考，不宜散发给同学。

南京大学化学物化教学小组

目 录

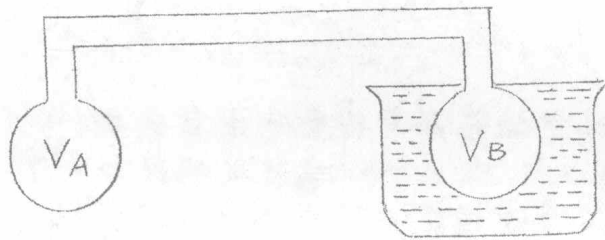
第一章	气 态	(3)
第二章	热力学第一定律及其应用	(25)
第三章	热力学第二定律	(49)
第四章	热力学在多组分体系中应用	(68)
第五章	相平衡	(85)
第六章	化学平衡	(109)
第七章	统计热力学初步	(146)
第八章	电解质溶液	(157)
第九章	可逆电池的电动势及其应用	(176)
第十章	电解与极化作用	(212)
第十一章	化学动力学基础	(222)
第十二章	吸附作用与多相催化	(255)
第十三章	表面现象	(268)
第十四章	胶体分散体系和大分子	(277)

· 4 ·

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{0.5 \times 2}{3} = \frac{1}{3}$$

答：物质 A 与 B 的分子数之比为 1 : 3

4、水平放置的两个体积相同的球形烧瓶，中间用细玻璃管连通，形成密闭的系统，其中装有 0.7 摩尔的氢气，开始时两球的温度相同，均为 300 K，压力为 0.5 atm，今若将一球浸入油浴，使其温度升高至 400 K，试计算此时瓶中的压力及两球中各有氢气若干摩尔？



$$\text{解： } P V_B = n_B R T_2 = n_B R \times 400 \quad \text{---- (1)}$$

$$P V_A = (0.7 - n_B) R T_A = (0.7 - n_B) R \times 300 \quad \text{---- (2)}$$

$$\therefore V_A = V_B \quad \therefore P V_A = P V_B$$

$$n_B R \times 400 = (0.7 - n_B) R \times 300$$

$$n_B = 0.3 \quad n_A = 0.7 - 0.3 = 0.4$$

二球开始时的温度为 300 K 此时

$$P V_{\text{总}} = n_{\text{总}} R T$$

$$0.5 V_{\text{总}} = 0.7 R \times 300$$

$$V_A = \frac{1}{2} V_{\text{总}} = \frac{0.7 R \times 300}{2 \times 0.5} \quad \text{----- (3)}$$

将(3)式代入(1)式

$$P = \frac{n_B R \times 400}{V_B} = \frac{n_B R \times 400}{0.7 R \times 300 / 1} = \frac{4}{7} = 0.5714 \text{ atm}$$

答：A 球中有 0.4 摩尔 H_2 ，B 球中有 0.4 摩尔 H_2 。加热后瓶中压力为 0.5714 大气压。

5、1 标准大气压等于 0.760 米高的汞柱，若换成水柱其高度相当于多少米？（已知 273.2 K 时，汞的密度为 13.596×10^3 公斤 / 立方米），若 U 型管中两臂的水面差为 20 毫米，

两臂中的压力差多少？

解：甲：水在 273.2 K 时密度为 $0.99987 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$

$$F = mg$$

$$P = \frac{F}{S} = \frac{mg}{S} = \frac{Vdg}{S} = \frac{S \cdot h \cdot d \cdot g}{S} = h \cdot d \cdot g$$

$$(h \cdot d \cdot g)_{\text{Hg}} = (h \cdot d \cdot g)_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$h_{\text{Hg}} \cdot d_{\text{Hg}} = h_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$h_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{h_{\text{Hg}} d_{\text{Hg}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.760 \times 13.596 \times 10^3}{0.9999 \times 10^3} = 10.33 \text{ 米}$$

$$\text{乙：} \Delta h_{\text{Hg}} = \frac{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{Hg}}} = \frac{20 \times 0.9999 \times 10^3}{13.596 \times 10^3} = 1.471 \text{ mm-Hg}$$

答：1 标准大气压换算成水柱高为 10.33 米，水面差为 20 毫米换算成汞柱压力差为 1.471 mm-Hg。

6. 计算平动能：

甲) 计算 293.2 K (20°C) 时一摩尔气体的动能 (平动能分别以尔格、卡、焦耳表示之。

乙) 温度每升高一度，动能增加若干？

$$\begin{aligned} \text{解：甲)} \quad E &= \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8.314 \times 10^7 \times 293.2 = 3.656 \times 10^{10} \text{ 尔格摩尔}^{-1} \\ &= \frac{3}{2} \times 1.9872 \times 293.2 = 873.9 \text{ 卡摩尔}^{-1} \quad \text{-----} \\ &= \frac{3}{2} \times 8.314 \times 293.2 = 3.656 \times 10^3 \text{ 焦耳摩尔}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{乙)} \quad \Delta E &= \frac{3}{2} R (T+1) - \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} R \\ &= \frac{3}{2} \times 8.314 = 12.47 \text{ 焦耳} \end{aligned}$$

7. 在 10 升容积中含有 3.45×10^{-3} 公斤的氢，今从 273.2 K 加热到 373.2 K。试问应供应多少焦耳的能量？该气体的均方根速率增加了几倍？已知氢的 $\bar{C}_V = \frac{5}{2} R \text{ 焦} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{解：甲)} \quad \Delta E &= n \Delta \bar{E} = \frac{W}{M} \times \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) \\ &= \frac{3.45 \times 10^{-3} \times 10^3}{2.016} \times \frac{5}{2} \times 8.314 (373.2 - 273.2) \\ &= 3557 \text{ 焦耳} \end{aligned}$$

$$\text{乙)} \quad \bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

· 6 ·

$$\frac{\bar{u}_2}{\bar{u}_1} = \frac{\sqrt{3RT_2/M}}{\sqrt{3RT_1/M}} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{373.2}{273.2}} = 1.169$$

答：对 3.45×10^{-3} 公斤的氢在 10 升容器中，从 273.2 K 升温至 373.2 K 需供给 3557 焦耳热量，该气体的均方根速率增加了 1.169 倍。

8. 1 升容器中含有 1.03×10^{23} H_2 分子，若压力为 1 大气压，试问该容器的温度应为若干？分子的根均方速率为若干？

解：甲 $PV = nPT = \frac{n}{\tilde{N}} RT$

$$T = \frac{PV\tilde{N}}{NR} = \frac{1 \times 1 \times 6.023 \times 10^{23}}{1.03 \times 10^{23} \times 0.08206} = 71.26 \text{ K}$$

$$\text{乙. } \bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 71.26}{2.016}} = 9.389 \times 10^4 \text{ cmsec}^{-1}$$

答：该容器的温度为 71.26 K，分子的根均方速率为 9.389×10^4 cmsec⁻¹

9. 外推法求 R

已知一克氧在 273.2 K 时 P 和 PV 数据如下：

P (大气压)

0.25, 0.50

0.75, 1.00

PV (升大气压)

0.700292, 0.700133

0.699972, 0.699810

利用上述数据
求气体常数 R

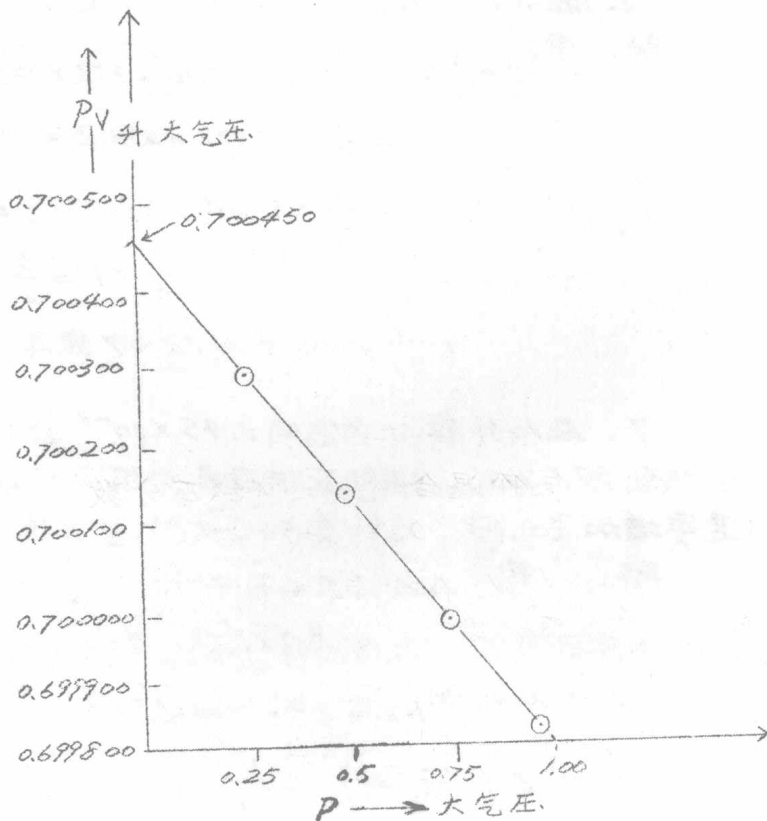
解：用 PV 对
P 作图。

$$R = \frac{(PV)_{P \rightarrow 0}}{nT}$$

$$= \frac{0.700450}{\frac{1}{32} \times 273.2}$$

$$= 0.08204$$

升·大气压 / 摩尔·度。



10. 273.2 K 1大气压时, 干空气的密度为 1.293×10^{-3} 千克/升, 试计算 1 摩尔空气的重量 (空气为混合物, 但在通常条件下, 其组成固定不变, 故可视为纯物, 所求得分子量为平均分子量)。

解: $PV = nRT = \frac{W}{M} RT$
 $PM = \frac{W}{V} RT = dRT$
 $M = \frac{d}{P} RT = \frac{1.293 \times 10^{-3} \times 10^3}{1} \times 0.08206 \times 273.2$
 $= 28.98 \text{ 克/摩尔}$

答: 1 摩尔空气的重量为 28.98 克

11. 气态溴化氢 (HBr) 在 273.2 K, 不同压力下的密度值 (d) 分别为:

P (大气压)	1.0000	0.6667	0.3333
d (千克/升)	36.444×10^{-4}	24.221×10^{-4}	12.073×10^{-4}

甲. 以 $\frac{d}{P}$ 为纵坐标, 以 P 为横坐标作图, 外推到压力等于零。 ($\frac{d}{P}$) $P \rightarrow 0$ 然后求出溴化氢的分子量。

乙. 若已知氢的原子量 1.0080, 试求溴原子的原子量。

解: 甲:

P (atm)	1.000	0.6667	0.3333
d (千克/升)	36.444×10^{-4}	24.221×10^{-4}	12.073×10^{-4}
$\frac{d}{P}$ ($\frac{\text{千克}}{\text{升} \cdot \text{大气压}}$)	36.444×10^{-4}	36.33×10^{-4}	36.21×10^{-4}

用 $\frac{d}{P}$ 对 P 作图, 得 $(\frac{d}{P})_{P \rightarrow 0} = 36.094 \times 10^{-4}$

$$M_{\text{HBr}} = (\frac{d}{P})_{P \rightarrow 0} RT = 36.094 \times 10^{-4} \times 0.08206 \times 273.2$$

$$= 80.92 \text{ 克}$$

乙: 溴原子的原子量 = $80.92 - 1.008 = 79.91$ 克

答: 溴化氢的分子量为 80.92 克, 该原子的原子量为 79.91 克

12. 某气体混合物, 其体积百分数分别为 30% N_2 , 50% CO , 15% 和 5% O_2 , 试求该混合气体中各气体的重量百分数。

解. 取 1 摩尔混合气体来分析, 当温度压力恒定时体积百分数就是摩尔百分数。

$$W_{N_2} = X_{N_2} M_{N_2} = 0.3 \times 28 = 8.4$$

$$W_{CO} = X_{CO} M_{CO} = 0.5 \times 28 = 14$$

· 8 ·

$$W_{H_2} = \chi_{H_2} M_{H_2} = 0.15 \times 2 = 0.3$$

$$W_{O_2} = \chi_{O_2} M_{O_2} = 0.05 \times 32 = 1.6$$

$$W_{总} = W_{N_2} + W_{CO} + W_{H_2} + W_{O_2} = 8.4 + 14 + 0.3 + 1.6 = 24.3$$

$$\frac{W_{N_2}}{W_{总}} = \frac{8.4}{24.3} = 34.6\%$$

$$\frac{W_{CO}}{W_{总}} = \frac{14}{24.3} = 57.6\%$$

$$\frac{W_{H_2}}{W_{总}} = \frac{0.3}{24.3} = 1.24\%$$

$$\frac{W_{O_2}}{W_{总}} = \frac{1.6}{24.3} = 6.58\%$$

答：该混合气体中各气体的重量百分数分别为： $N_2 - 34.6\%$
($CO - 57.6\%$, $H_2 - 1.24\%$, $O_2 - 6.58\%$)

13. 假定已知在空气中 N_2 和 O_2 的体积百分数分别为 79% 和 21%，试求当相对湿度为 60% 时，在 298.2 K 1 大气压下，潮湿空气的密度为若干？298.2 K 时水的饱和蒸气压为 23.76 毫米汞柱（所谓相对湿度，即该温度下水蒸气的分压与饱和蒸气压之比）。

$$\text{解：} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O\text{饱}}} = 0.60$$

$$P_{H_2O} = 0.60 \times P_{H_2O\text{饱}} = 0.60 \times 23.76 = 14.26$$

$$P_{O_2} = (760 - P_{H_2O}) \times 0.21 = (760 - 14.26) \times 0.21 = 156.6$$

$$P_{N_2} = (760 - P_{H_2O}) \times 0.79 = (760 - 14.26) \times 0.79 = 589.1$$

$$n_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}V}{RT} \quad n_{O_2} = \frac{P_{O_2}V}{RT} \quad n_{N_2} = \frac{P_{N_2}V}{RT}$$

$$M_{平均} = \frac{n_{H_2O} M_{H_2O} + n_{O_2} M_{O_2} + n_{N_2} M_{N_2}}{n_{H_2O} + n_{O_2} + n_{N_2}}$$

$$= \frac{\frac{V}{RT} [P_{H_2O} M_{H_2O} + P_{O_2} M_{O_2} + P_{N_2} M_{N_2}]}{\frac{V}{R} (P_{H_2O} + P_{O_2} + P_{N_2})}$$

$$= \frac{14.26 \times 18.02 + 156.6 \times 32 + 589.1 \times 28.01}{14.26 + 156.6 + 589.1}$$

$$= 28.65$$

$$d = \frac{PM_{平均}}{RT} = \frac{1 \times 28.65}{0.08206 \times 298.2} = 1.171 \text{ 克/升}$$

答：潮湿空气的湿度为 1.171 克/升

14. 某炼钢炉，加入 10.000 公斤生铁，其中含碳 3%，通入空气使碳燃烧。

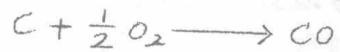
甲、如五分之一的碳燃烧为 CO₂，五分之四燃烧为 CO，试问应通入 300 K 1 大气压的空气若干立方米。

乙、求从炉中放出的气体中各气体的分压。

解：甲) 碳的原子量为 12，燃烧为 CO₂ 的用碳摩尔数

$$= \frac{10,000 \times 10^3 \times 0.03 \times \frac{1}{5}}{12} = 5 \times 10^3$$

$$\text{燃烧为 CO}_2 \text{ 的用碳摩尔数} = \frac{10,000 \times 10^3 \times 0.03 \times \frac{4}{5}}{12} = 20 \times 10^3$$



按化学反应式系数比共需用氧的摩尔数为：

$$5 \times 10^3 + \frac{1}{2} \times 20 \times 10^3 = 15 \times 10^3$$

设空气组成为：含 N₂ - 79% 含 O₂ - 21%，则 15 × 10³ 摩尔氧相应的空气体积为：

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{15 \times 10^3 \times 0.08206 \times 300}{0.21} = 1758 \times 10^3 \text{ 升} = 1758 \text{ 立方米}$$

乙) 炉中放出的气体中氧已用尽，尚存 N₂ 和产品 CO、CO₂，总压仍为 1 大气压，温度仍为 300 K。

$$n_{N_2} = \frac{PN_2 V}{RT} = \frac{0.79 \times 1758 \times 10^3}{0.08206 \times 300} = 56.45 \times 10^3$$

$$n_{CO_2} = 5 \times 10^3$$

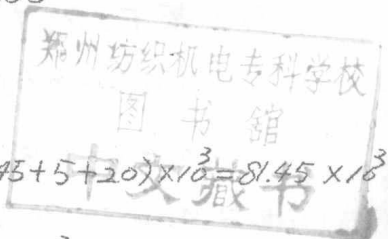
$$n_{CO} = 20 \times 10^3$$

$$n_{总} = n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{CO} = (56.45 + 5 + 20) \times 10^3 = 81.45 \times 10^3$$

$$P_{N_2} = \chi_{N_2} P = \frac{n_{N_2}}{n_{总}} P = \frac{56.45 \times 10^3}{81.45 \times 10^3} \times 1 = 0.693 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = \chi_{CO_2} P = \frac{5 \times 10^3}{81.45 \times 10^3} \times 1 = 0.061 \text{ atm}$$

$$P_{CO} = \chi_{CO} P = \frac{20 \times 10^3}{81.45 \times 10^3} \times 1 = 0.246 \text{ atm}$$



• 10 •

答：应通入 300K 1atm 空气 1758 立方米，炉中放出各气体的分压分别为 $P_{\text{N}_2} = 0.693\text{atm}$ $P_{\text{CO}_2} = 0.061\text{atm}$

$$P_{\text{CO}} = 0.246\text{atm}$$

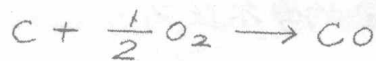
15. 干空气通过烧红的焦炭，可得发生炉煤气。设空气中 92% 的氧变为 CO ；其余的变为 CO_2

甲、每通入单位体积的空气可得发生炉煤气若干体积（设进出口的气体具有相同的温度和压力）。

乙、计算所得气体中 N_2 、 Ar 、 CO 及 CO_2 的摩尔分数。（设空气的组成为 $78\% \text{N}_2$ ， $21\% \text{O}_2$ ， $1\% \text{Ar}$ ）。

丙、每有一公斤碳燃烧可得 293K 及 1 大气压的发生炉煤气若干升？

解：甲) 设空气组成为 $\text{O}_2 - 21\%$ $\text{N} +$ 其余惰性气体 — 79% 。



通入一单位体积空气时：

$$V_{\text{CO}} = 2V_{\text{O}_2} = 2 \times 0.92 \times 0.21 = 0.3864 \text{ 单位}$$

$$V_{\text{CO}_2} = V_{\text{O}_2} = (1 - 0.92) \times 0.21 = 0.0168 \text{ 单位}$$

$$V_{\text{N}_2} + V_{\text{Ar}} = 0.79 \text{ 单位}$$

$$V_{\text{总}} = V(\text{N}_2 + \text{其余惰气}) + V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2} \\ = 0.79 + 0.3864 + 0.0168 = 1.1932 \text{ 单位}$$

乙) 某 T 、 P 、 T $V_i = X_i V_{\text{总}}$

$$X_{\text{N}_2} = 0.78 / 1.1932 = 0.654$$

$$X_{\text{Ar}} = 0.01 / 1.1932 = 0.008$$

$$X_{\text{CO}} = 0.3864 / 1.1932 = 0.324$$

$$X_{\text{CO}_2} = 0.0168 / 1.1932 = 0.014$$

丙) 一公斤碳燃烧成 CO 和 CO_2 的体积为：

$$V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2} = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 10^3}{12.01} \times 0.08206 \times 293 = 2002$$

由甲计环得 V_{CO+CO_2} 在发生炉煤气中的比例为:

$$\frac{0.3864 + 0.0168}{1.1932} = 0.3379$$

则 $V_{\text{炉气}} = 2002 \div 0.3379 = 5925 \text{ 升}$

答: 甲、单位体积空气可得发生炉煤气 1.193 单位体积
乙、炉气中各气体的摩尔分数分别为: $X_{N_2} = 0.654$;
 $X_A = 0.008$, $X_{CO} = 0.324$, $X_{CO_2} = 0.014$

丙、一公斤碳燃可得炉气 5926 升。

16、今欲制备 5% 丁烷, 95% 氩的混合气(均摩尔百分数)(此气是充入计数管的死料气)。设有一个钢瓶, 体积为 0.04 米³, 抽空后先充入丁烷 W 公斤, 使瓶中压力达 1 大气压, 然后再压入氩气, 如欲使混合气的浓度达到上述要求, 试问应充入氩气多少公斤? 瓶中最后的压力为若干大气压? 整个操作处于 298.2 K (计算时可当作理想气体)。

解: $n_J = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 0.04 \times 10^3}{0.08206 \times 298.2} = 1.635$

$$n_A = 0.95 n_{\text{总}} = 0.95 \frac{n_J}{0.05} = 0.95 \frac{1.635}{0.05} = 31.07$$

$$W_A = n_A M_A = 31.07 \times 39.95 = 1241 \text{ 克} = 1.241 \text{ 公斤}$$

$$P_{\text{总}} = \frac{P_J}{X_J} = \frac{1}{0.05} = 20 \text{ atm}$$

答: 应充入氩气 1.241 公斤, 瓶中最后压力为 20 atm

17、制备 SO_2 的燃烧炉中若每小时加入 300 公斤硫, 通入过氧空气以保证燃烧完全。设从燃烧炉出来的混合气中含有 10% (摩尔百分数) 的氧, 试求每小时应通入 293 K 1 大气压的空气若干立方米?



$$n_S = n_{O_2} = n_{SO_2} = \frac{300 \times 10^3}{32.06} = 9358$$

设炉气中含氧的摩尔数为 X 则:

· 12 ·

$$\frac{x}{n_{SO_2} + n_{N_2} + x} = 10\%$$

$$\frac{x}{9358 + (9358 \times x) \cdot \frac{0.79}{0.21}} = 0.1$$

$$x = 8507$$

$$n_{空} = \frac{9358 + 8507}{0.21} = 85071$$

$$V_{空} = \frac{n_{空}RT}{P} = 85071 \times 0.08206 \times 293$$

$$= 2405 \times 10^3 \text{ 升} = 2405 \text{ 立方米}$$

别解：通入的空气与输出炉气的总摩尔数不变，通入的空气
中氧的摩尔分数为 21%，输出炉气中氧的摩尔分数 10%。燃
烧掉的氧以与通入空气的 21% - 10% = 11%

$$\frac{V_{O_2}}{V_{空}} = \frac{n_{O_2}}{n_{空}} = 11\%$$

$$V_{空} = V_{O_2} / 0.11 = \frac{nRT}{P} / 0.11 = \frac{9358 \times 0.08206 \times 293}{1 \times 0.11}$$

$$= 2405 \text{ 立方米}$$

答：每小时应通入 293K, 1atm 的空气为 2405 立方米

18. 计算 293K 及 373K 时氢的平均速度，根均方速度及最
可几速度

解：数学平均速度 $V_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

根均方速度 $\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

最可几速度 $V_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

293K 时

$$V_a = \left(\frac{8 \times 8.314 \times 10^7 \times 293}{3.1416 \times 2.016} \right)^{1/2} = 1.754 \times 10^5 \text{ cm sec}^{-1}$$

$$= 1754 \text{ m sec}^{-1}$$

$$\bar{u} = \left(\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 293}{2.016} \right)^{1/2} = 1.904 \times 10^5 \text{ cm sec}^{-1}$$

$$= 1904 \text{ m sec}^{-1}$$

$$V_m = \left(\frac{2 \times 8.314 \times 10^7 \times 293}{2.016} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.554 \times 10^5 \text{ cm sec}^{-1}$$

$$= 1554 \text{ m sec}^{-1}$$

373 K 时

$$V_a = \left(\frac{8 \times 8.314 \times 10^7 \times 373}{3.1416 \times 2.016} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.980 \times 10^5 \text{ cm sec}^{-1}$$

$$= 1980 \text{ m sec}^{-1}$$

$$\bar{u} = \left(\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 373}{2.016} \right)^{\frac{1}{2}} = 2.149 \times 10^5 \text{ cm sec}^{-1}$$

$$= 2149 \text{ m sec}^{-1}$$

$$V_m = \left(\frac{2 \times 8.314 \times 10^7 \times 373}{2.016} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.754 \times 10^5 \text{ cm sec}^{-1}$$

$$= 1754 \text{ m sec}^{-1}$$

19. 已知不同温度时在空气中的声速为:

温度 (K)	293	373	733	1273
速度 (米·秒 ⁻¹)	344	386	553	700

试求出各温度时 N_2 分子的根均方速度, 并进行比较。

解: 根均方速度 $\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$$\bar{u}_{293K} = \left[\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 293}{28.01} \right]^{\frac{1}{2}} = 5.11 \times 10^4 \text{ cm sec}^{-1}$$

$$= 511 \text{ m sec}^{-1}$$

$$\bar{u}_{373K} = \left[\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 373}{28.01} \right]^{\frac{1}{2}} = 5.76 \times 10^4 \text{ cm sec}^{-1}$$

$$= 576 \text{ m sec}^{-1}$$

$$\bar{u}_{733K} = \left[\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 733}{28.01} \right]^{\frac{1}{2}} = 8.08 \times 10^4 \text{ cm sec}^{-1}$$

$$= 808 \text{ m sec}^{-1}$$

$$\bar{u}_{1273K} = \left[\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 1273}{28.01} \right]^{\frac{1}{2}} = 1.065 \times 10^5 \text{ cm sec}^{-1}$$

$$= 1065 \text{ m sec}^{-1}$$

20. 分子动能大于 $10 kT$ 的分子在总分子中所占的比例是多少?

解：二度空间速率分布

$$\frac{N_{E \rightarrow a}}{N} = e^{-E/RT} = e^{-10} = 4.54 \times 10^{-5} = 4.54 \times 10^{-3} \%$$

三度空间速率分布：

$$\begin{aligned} \frac{N_{E \rightarrow a}}{N} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-E/RT} (E/RT)^{1/2} \left[1 + \frac{RT}{2E} - \left(\frac{RT}{2E}\right)^2 + \left(\frac{RT}{2E}\right)^3 + \dots \right] \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{10RT}{RT}} \left(\frac{10RT}{RT}\right)^{1/2} \left[1 + \frac{RT}{2 \times 10RT} \dots \right] \\ &= \frac{2}{\sqrt{3.1416}} e^{-10} \sqrt{10} \left[1 + \frac{1}{20} \right] \\ &= 0.017 \% \end{aligned}$$

答：按二度空间称比例为 $4.54 \times 10^{-3} \%$ ，按三度空间称比例为 0.017%

21. 在一个空腔中假设开始用每一个分子的能另都是 2.0×10^{-21} 焦耳，由于互相碰撞，最后其能另分布符合于麦克斯威尔分布

甲：计算气体的温度

乙：计算能另介于 1.98×10^{-21} 到 2.02×10^{-21} 焦耳之间的分子在总分子中所占的百分数？（由于这个间距很小，故可用马克斯威尔的微分式）

解：甲、 $\bar{E} = \bar{\Sigma} \tilde{N} = \frac{3}{2} RT$

$$T = \frac{\bar{\Sigma} \tilde{N}}{\frac{3}{2} R} = \frac{2.0 \times 10^{-21} \times 6.023 \times 10^{23}}{1.5 \times 8.314} = 96.6 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \text{乙、} \frac{dN_E}{N} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT}\right)^{3/2} e^{-E/RT} E^{1/2} dE \\ &= \frac{2}{\sqrt{3.1416}} \left(\frac{1}{1.3804 \times 10^{-16} \times 96.6}\right)^{3/2} e^{-\frac{2.0 \times 10^{-21} + 7}{1.38 \times 10^{-16} \times 96.6}} \\ &\quad \times (2.0 \times 10^{-21} + 7)^{1/2} \times (2.0 \times 1.98) \times 10^{-21+7} \\ &= 1.1290 \left(\frac{1}{133.3 \times 10^{-6}}\right)^{3/2} e^{-15} \times 1.414 \times 10^{-7} \times 0.04 \\ &\quad \times 10^{-14} = 0.93 \% \end{aligned}$$

〔注〕：计算 $\frac{dN_E}{N}$ 时 E 取了平均值，由于能另间隔甚小，也可取 $E = \frac{3}{2} RT$ 值。

答：气体温度为 96.6 K。能量介于 $(1.98 \sim 2.02) \times 10^{-21}$ 焦耳间的分子占总分子的百分数为 0.93 %。

22. 根据速度分布公式，计算分子速度在最可几速度以及大于最可几速度 1.1 倍（即 $V = V(e)$ $V = 1.1 V_m$ 之间， $dV = 0.1 V_m$ ）的分子在总分子中所占的百分数（由于间隔不大可采用微分式）。

$$\begin{aligned} \text{解：} \frac{dN_V}{N} &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} V^2 \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) dV \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{2kT}{m} \exp\left(-\frac{m \frac{2kT}{m}}{2kT}\right) 0.1 \sqrt{\frac{2kT}{m}} \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} e^{-1} 0.1 \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{e} 0.1 \\ &= \frac{0.4}{\sqrt{3.1416 \times 2.718}} \\ &= 8.3\% \end{aligned}$$

答：分子速度处于 $V_m \sim 1.1 V_m$ 之间的分子占总分子的百分数为 8.3 %

23. 已知 298.2 K 1 大气压时 N_2 的粘度 η 为 1.78×10^{-4} 泊。（1 泊 = 10^{-1} 公斤米⁻¹秒⁻¹）。计算：

- 甲) N_2 分子的有效直径
- 乙) 平均自由程
- 丙) 每一个分子与其它分子的碰撞频率
- 丁) 在每立方米内，分子的互碰数

$$\begin{aligned} \text{解：甲)} \quad \eta &= \frac{m \bar{u} \lambda}{3\sqrt{2} \pi d^3} \\ d^2 &= \frac{m \bar{u} \lambda}{3\sqrt{2} \pi \eta} = \frac{M_N \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}}{\tilde{N} 3\sqrt{2} \pi \eta} = \frac{\sqrt{8RTM}}{\tilde{N} 3\sqrt{2} \pi^{3/2} \eta} \\ &= \frac{(8 \times 8.314 \times 10^7 \times 298.2 \times 28.01)^{1/2}}{6.023 \times 10^{23} \times 3 \times 1.4142 \times 3.1416^{3/2} \times 1.78 \times 10^{-4} \times 10^{-1} \times \frac{1000}{100}} \\ &= \frac{2.357 \times 10^6}{2.533 \times 10^{21}} = 9.305 \times 10^{-16} \\ d &= 3.050 \times 10^{-8} \text{ cm} = 3.05 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$2) \bar{N} = \frac{N}{V} = \frac{n}{V} \tilde{N} = \frac{pV/RT}{V} \tilde{N} = \frac{p}{RT} N$$

$$= \frac{1}{8.206 \times 298.2} \times 6.203 \times 10^{23} = 2.46 \times 10^{19}$$

$$\bar{C} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi N d^2} = \frac{1}{1.4142 \times 3.1416 \times 2.46 \times 10^{19} \times (3.05 \times 10^{-8})^2}$$

$$= \frac{1}{1.017 \times 10^5} = 9.83 \times 10^{-6} \text{ cm.}$$

$$\text{丙) } Z' = \frac{V_a}{C} = \frac{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}}{C} = \frac{\sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 10^7 \times 298.2}{3.1416 \times 28.01}}}{9.833 \times 10^{-6}}$$

$$= \frac{4.748 \times 10^4}{9.833 \times 10^{-6}} = 4.83 \times 10^9 \text{ 次/秒}$$

$$J) Z = \frac{1}{2} \bar{N} Z' = \frac{1}{2} \times 2.46 \times 10^{19} \times 4.83 \times 10^9 = 5.94 \times 10^{28}$$

这是每立方厘米的互碰数，每立方米内的 $Z = 5.941 \times 10^{28+6} = 5.94 \times 10^{34}$

答: N_2 分子的有效直径为 3.05 \AA ，平均自由程 $9.83 \times 10^{-6} \text{ cm}$ 。
每分子与其它分子互碰频率: $4.83 \times 10^9 \text{ 次/秒}$ ，每立方米内分子互碰数为 5.94×10^{34} 。

24. 若地面压力为 0.760 米汞柱，计算 1 万米高空处的气压，计算时，用空气的平均分子量 (80% N_2 , 20% O_2)，并假设平均温度为 243.2 K

$$\text{解: } p = p_0 e^{-\frac{Hgh}{RT}} = 0.760 e^{-\frac{28.8 \times 980 \times 10000 \times 10^{-2}}{8.314 \times 10^7 \times 243.2}}$$

$$= 0.760 e^{-1.396} = 0.1882 \text{ 米汞柱} = 188.2 \text{ mm-Hg}$$

答: 1 万米高空的气压为 188.2 mm-Hg

25. 甲) 根据 CO_2 的临界常数，计算其 a、b 值。

乙) 313.2 K 在体积为 0.005 米³ 的容器中含有 CO_2 0.1 公斤用范氏式计算气体的压力。

丙) 若用理想气体公式来计算气体压力应为若干大气压。

解: 甲) CO_2 的临界常数如下:

$$\tilde{V}_c = 0.0957 \text{ 升摩尔}^{-1} \quad p_c = 73 \text{ 大气压}^{-1} \quad T_c = 304.3 \text{ K}$$

$$T_c = \frac{8a_0}{27b_0} \quad a_0 = \frac{27}{8} R b_0 T_c$$

$$p_c = \frac{a_0}{27b_0^2} \quad b_0^2 = \frac{a_0}{27p_c} = \frac{27/8}{27p_c} R b_0 T_c$$