



科学版

XUEXI ZHIDAO XILIE

学习指导系列

南开大学近代化学教材丛书

物理化学

朱志昂

阮文娟

编著

学习指导



科学出版社

www.sciencep.com

科学版学习指导系列
南开大学近代化学教材丛书

物理化学学习指导

朱志昂 阮文娟 编著

科学出版社
北 京

内 容 简 介

本书是《近代物理化学》(第三版)(科学出版社,2004年9月)的配套教学指导书。全书包括:气体,热力学第一定律,热力学第二定律,热力学函数规定值,统计力学基本原理,混合物和溶液,相平衡,化学平衡,化学动力学,基元反应速率理论,几类特殊反应的动力学,电化学,界面现象,胶体化学等14章。各章含学习要求、内容提要、习题解答、综合练习及参考答案等内容。在习题解答部分,对《近代物理化学》(第三版)教材中的484道习题做了详细的解答。本书的最后收集了2005年南开大学硕士研究生入学考试综合化学试题中物理化学部分的试题及解析,以及1995~2005年南开大学硕士研究生入学考试14份物理化学真题及解析。

本书可作为综合性大学、师范院校、工科院校本科生学习“物理化学”课程的学习指导书及备考研究生的复习资料,也可供物理化学教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/朱志昂,阮文娟编著. —北京:科学出版社,2006

(科学版学习指导系列·南开大学近代化学教材丛书)

ISBN 7-03-016415-6

I. 物… II. ①朱…②阮… 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(2005)第 126451 号

责任编辑:王志欣 丁 里/责任校对:张怡君

责任印制:张克忠/封面设计:耕者工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年6月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006年6月第一次印刷 印张:33 1/2

印数:1—4 000 字数:643 000

定价:40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

《南开大学近代化学教材丛书》序

自 1997 年,南开大学化学学院开始进行面向 21 世纪的化学教育改革试点,首先参考了国内外高校的先进化学教育方案,设计了一套创新的教学计划和课程体系,优化的化学课程设置体系如下。

南开大学化学教育课程设置试点方案

第一类课程 必修基础课(本科一年级至三年级)

化学概论 物理化学(含结构化学) 无机化学 有机化学 近代分析科学
实验化学——基础实验化学 中级实验化学 综合实验化学

第二类课程 副修课程(三年级下开设,每个学生任选 3 门)

高等有机化学 高分子科学 量子化学与应用 计算机化学 化学生物学 近代化学工程

第三类课程 专业选修课及任选课(四年级)

分支学科专业指定选修课 学士毕业论文研究
特别任选课 绿色化学 纳米化学 组合化学 药物化学 材料化学……

大学本科一年级第一门启蒙课程“化学概论”,即国际高校通行的 General Chemistry,过去此课程名称错译为“普通化学”,就当前改革大潮之际,应及时加以纠正。经征求教育部高教司的同意,正式定名为“化学概论”。这门课程的教学目的是:以概论的形式向学生讲授化学学科的科学属性,她在科学体系中的地位及其与其他相关学科的关系,她在人类社会中对人类生活与生产的作用与意义,本学科的发展历史和她在当代的发展形势,特别是她的分支科学与边缘交叉学科在进入新世纪的发展趋势,她对支持人类社会可持续发展的重要作用,本学科的教学计划和培养目标,对学生的要求等等。本课程是一门学科概貌的引论课,是高中化学与大学化学沟通的桥梁课,既是通才教育课,又是素质教育课,同时也是本门学科基础知识讲授课,教书育人,多种任务并举,采用的主教材是申泮文主编的《近代化学导论》。

在化学概论课之后,继之以物理化学与结构化学大课,在物理与结构化学原理的指导下,后面并列先后开设无机化学、有机化学、近代分析科学三门化学主干课。化学实验课分年度独立设课。以上安排构成了基础必修课程体系(第一类课程),这种课程设置模式,体现了 21 世纪学科发展特点的多学科知识交叉与渗透,本学科的继往开来,适应当前社会经济建设发展趋势,提高和拓宽学生的理论知识水平。

本课程体系独有的特色,是设立了副修课程(第二类课程),目前暂设 6 门课:

高等有机化学、高分子科学、计算机化学、量子化学与应用、化学生物学与生物技术、近代化学工程。学生在读完了必修基础课之后,可以在自己感兴趣的化学领域,自主(或在教师的咨询指导下)选修其中的3门选课,构成一个未来方向的知识准备。例如,某学生在基础课学习中,对有机化学结构理论和反应机理产生了浓厚的兴趣,准备将来在这方面作理论研究,他可以在副修课程中选读高等有机化学、量子化学和计算机化学3门,做未来深入的准备。如果另一学生对生命科学和生物技术感兴趣,他可以选读化学生物学、高分子科学和近代化学工程3门课,作为未来前进的准备,等等。把选课自主权交给学生自己掌握,为的是培养学生的自主选择自主发展意识,发挥他们自主的创新才能。副修课程准备常年开设,学生如果愿意增选其中一门或两门课程,可以在四年级有余力的时候加选。

到四年级,学生分入分支学科专业,按专业需要选修专门选修课和毕业论文。另外鼓励全体教师发挥积极性,百花齐放、百家争鸣,开设当今前沿知识课,繁荣化学教坛。

千里之行,始于足下,欲使教学改革方案得到具体实施,必须把改革方案落实到新课程的教材上,没有实体教材,任何教学改革只能是一句空话。为此,我们为教学改革作了最大的力量投入,组织校内外(兄弟院校和科技机构)的优势力量共同协作,成立了南开大学近代化学教材丛书编委会,群策群力,按照教改方案和课程设计,编撰一整套新教材,迎接教育改革新时代的到来。

我们新教材的编撰原则是:(1)以百年诺贝尔自然科学奖为背景,展示化学未来发展趋势;(2)收列文献新颖水平达到今日国际前沿;(3)重视我国科学家的科学成就;(4)重视培养学生的自主学习动力和发展创新思维。我们编撰系统的整套教改教材的举措,在高等学校也是一项创举,感谢南开大学校院、天津市教育委员会、教育部高教司等单位领导给予的大力支持,也感谢高等教育出版社、科学出版社和化学工业出版社所给予的慷慨帮助,分担了全套教材的出版任务。我们也对参加本套丛书编撰工作的兄弟院校和研究机构的专家学者(通信编委和顾问)表示衷心的感谢,没有他们的参与,这套丛书是难以胜利完成的。

丛书编委会将继续工作,努力于编撰高年级选修课和研究生课程的教材,希望和祝愿兄弟院校的专家和学者们,能够把你们的化学著作加入到我们的行列中来,我们肯定会全心全意地做好我们的服务工作。

本项教改课程方案和教材丛书适用于大学本科化学各类专业,希望得到广泛的批评和指正,谢谢!

《南开大学近代化学教材丛书》编委会

前 言

本书是《近代物理化学》(第三版)(科学出版社,2004年9月)的配套教学指导书。

作者通过长期的教学实践,深感学生在学习物理化学时最大的困难是不会做题,遇到习题不知从何入手。学习物理化学一定要做题,而且要做一定数量的题。做题是培养学生提出问题、解决问题能力必不可少的环节。通过解题加深学生对物理化学原理的理解和掌握,通过解题提高学生解决问题的能力 and 刻苦攻坚的毅力,通过解题培养学生的创新意识。为此,作者依据在南开大学长期讲授物理化学的教学经验,编著这本《物理化学学习指导》。阅读本书可使学生明确每章的学习要求和重点内容,提高分析归纳解题的能力,使他们在学习过程中少走弯路,以收到事半功倍之效。

全书共14章。每章内容分以下几个部分:

一、学习要求 指出本章学习应达到的基本要求。

二、内容提要 对本章重点内容作简明扼要的剖析。这部分所涉及的内容都是最基本的,要求学生全面掌握。

三、习题解答 对《近代物理化学》教材中484道习题全部做了详细的解答。学生可根据要求和能力选做,但一定要达到提高解决问题能力和培养提出问题能力的目的。

四、综合练习及参考答案 这部分是物理化学习题课内容的总结,包括概念题、证明题及计算题。这些是考研学生很好的参考资料。

本书的最后部分是1995~2005年南开大学硕士研究生入学考试物理化学真题及解析。

本书可作为综合性大学、师范院校、工科院校等本科生学习“物理化学”的学习指导书及考研的复习资料,也可作为物理化学教师的教学指导用书和习题课的教学参考书。

本书由阮文娟教授编写第7章、第9~12章,其余各章由朱志昂教授编写,最后由朱志昂负责统稿。

限于编者水平,书中错误和不妥之处在所难免,恳请同行、专家和读者不吝赐教。

编 者

2006年于南开大学

目 录

《南开大学近代化学教材丛书》序

前言

第 1 章 气体	1
一、学习要求	1
二、内容提要	1
三、习题解答	3
第 2 章 热力学第一定律	12
一、学习要求	12
二、内容提要	12
三、习题解答	14
四、综合练习及参考答案	48
第 3 章 热力学第二定律	56
一、学习要求	56
二、内容提要	56
三、习题解答	60
第 4 章 热力学函数规定值	104
一、学习要求	104
二、内容提要	104
三、习题解答	105
四、综合练习及参考答案	116
第 5 章 统计力学基本原理	130
一、学习要求	130
二、内容提要	130
三、习题解答	133
四、综合练习及参考答案	156
第 6 章 混合物和溶液	160
一、学习要求	160
二、内容提要	160
三、习题解答	165
四、综合练习及参考答案	194

第7章 相平衡	203
一、学习要求	203
二、内容提要	203
三、习题解答	207
四、综合练习及参考答案	227
第8章 化学平衡	232
一、学习要求	232
二、内容提要	232
三、习题解答	236
四、综合练习及参考答案	269
第9章 化学动力学	274
一、学习要求	274
二、内容提要	274
三、习题解答	276
四、综合练习及参考答案	333
第10章 基元反应速率理论	342
一、学习要求	342
二、内容提要	342
三、习题解答	344
第11章 几类特殊反应的动力学	357
一、学习要求	357
二、内容提要	357
三、习题解答	359
四、综合练习及参考答案	367
第12章 电化学	375
一、学习要求	375
二、内容提要	375
三、习题解答	379
四、综合练习及参考答案	407
第13章 界面现象	412
一、学习要求	412
二、内容提要	412
三、习题解答	414
四、综合练习及参考答案	428

第 14 章 胶体化学	435
一、学习要求	435
二、内容提要	435
三、习题解答	437
四、综合练习及参考答案	440
南开大学硕士研究生入学考试物理化学真题解析	444
一、2005 年综合化学试卷物理化学部分试题及答案	444
二、2005 年试卷及答案	447
三、2004 年试卷及答案	455
四、2004 年试卷及答案	462
五、2003 年试卷及答案	468
六、2003 年试卷及答案	473
七、2002 年试卷及答案	478
八、2001 年试卷及答案	485
九、2000 年试卷及答案	492
十、1999 年试卷及答案	498
十一、1998 年试卷及答案	504
十二、1997 年试卷及答案	510
十三、1996 年试卷及答案	515
十四、1995 年试卷及答案	520

第 1 章 气 体

一、学习要求

- (1) 理解理想气体的概念,熟练掌握理想气体状态方程式及有关计算。
- (2) 熟练掌握分压定律及有关计算。
- (3) 了解实际气体的液化、超临界流体萃取及实际气体临界点特征。
- (4) 掌握实际气体范德华状态方程及有关计算。
- (5) 会查压缩因子图求算实际气体的压缩因子。
- (6) 掌握实际气体普遍化状态方程及有关计算。

二、内容提要

1. 理想气体状态方程

理想气体是指分子本身不占空间,分子间没有相互作用力的气体。理想气体实际上是不存在的,它是一种科学的抽象。理想气体状态方程是表明理想气体的压力(p)、体积(V)、温度(T)和物质的量(n)之间的关系式

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

因为 $n = m/M$ (m 为理想气体质量, M 为摩尔质量), 上式可写成

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

又气体的密度

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

应用以上理想气体状态方程时, 必须注意两点:

- (1) 严格说它只适用于理想气体, 实际气体只有在低压、高温时才近似适用。
- (2) R 是摩尔气体常量, 根据 p 和 V 的单位不同, R 可选用相对应的单位, $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

2. 道尔顿分压定律

道尔顿(Dalton)通过实验发现:在理想气体混合物中,若各组分之间不发生化学反应,混合理想气体的总压 p 等于各组分气体分压 p_i 之和。所谓分压,就是混

合气体中某组分单独存在,并且有与混合气体相同的温度和体积时所产生的压力。
即有

$$p = p_1 + p_2 + \cdots = \sum_i p_i$$

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT$$

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i$$

即

$$p_i = x_i p$$

上式表明各组分的分压可由该组分的摩尔分数与总压的乘积来获得。

3. 实际气体的液化和临界点

实际气体在临界温度(t_c)以下通过加压可以使其液化。理想气体不能液化。临界温度 t_c 是实际气体能够液化的最高温度。在临界点时有相应的临界压力 p_c 和临界摩尔体积 $V_{m,c}$ 。临界参数可通过实验测定,各种实际气体的临界参数已列入数据手册,可查得。

4. 实际气体的范德华方程

1873年,范德华(van der Waals)研究了实际气体与理想气体产生偏差的两个因素——分子本身占有体积和分子间存在作用力,并引入了两个校正项 b_0 和 $\frac{a_0}{V_m^2}$ 。

适用于 1mol 气体的范德华方程可表示为

$$\left(p + \frac{a_0}{V_m^2}\right)(V_m - b_0) = RT$$

对物质的量为 n 的气体,将 $V_m = \frac{V}{n}$ 代入得

$$\left(p + \frac{a_0 n^2}{V^2}\right)(V - nb_0) = nRT$$

范德华常数 a_0, b_0 可由实验测定,也可通过测定临界参数求得。各种实际气体的 a_0, b_0 可从数据手册查得。已知 a_0, b_0 后可用范德华方程进行实际气体的 p, V, T 的求算。

$$b_0 = \frac{1}{3} V_{m,c} = \frac{RT_c}{8p_c}$$

$$a_0 = \frac{9}{8} RT_c V_{m,c} = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{p_c}$$

$$T_B(\text{波义耳温度}) = \frac{27T_c}{8}$$

可看出,易液化气体 a_0 较大, T_c 较高, T_B 较大,通常在室温之上;难液化的气体 a_0 较小, T_c 较低, T_B 也较低。

5. 实际气体的普遍化状态方程

$$pV = ZnRT \quad \text{或} \quad pV_m = ZRT$$

式中 Z 称为压缩因子,可从压缩因子图查得。查得 Z ,可用方程进行实际气体的 p - V - T 之间的求算。对于实际气体, Z 可以小于 1,也可以大于 1。对于理想气体 $Z=1$ 。

三、习题解答

1-1 两种理想气体 A 和 B,气体 A 的密度是气体 B 的密度的两倍,气体 A 的摩尔质量是气体 B 的摩尔质量的一半。两种气体处于相同温度。计算气体 A 与气体 B 的压力比。

解

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

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{\rho_A RT_A / M_A}{\rho_B RT_B / M_B} = \frac{\rho_A}{\rho_B} \times \frac{M_B}{M_A} = 4$$

1-2 在 11L 容器内含有 20g Ne 和未知质量的 H_2 。0℃ 时混合气体的密度为 $0.002\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。计算混合气体的平均摩尔质量和压力,以及 H_2 的质量。

解 (1)

$$\rho = \frac{m_{\text{Ne}} + m_{H_2}}{V}$$

$$0.002\text{g}\cdot\text{cm}^{-3} = \frac{20\text{g} + m_{H_2}}{11 \times 10^3 \text{cm}^3}$$

$$m_{H_2} = 2\text{g}$$

(2)

$$\langle M \rangle = x_{\text{Ne}} M_{\text{Ne}} + x_{H_2} M_{H_2}$$

$$n_{\text{Ne}} = \frac{20\text{g}}{20.18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.99\text{mol}$$

$$n_{H_2} = \frac{2\text{g}}{2\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 1\text{mol}$$

$$\langle M \rangle = \frac{0.99}{1+0.99} \times 20.18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} + \frac{1}{1+0.99} \times 2\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 11.04\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$(3) p = \frac{\rho RT}{\langle M \rangle} = \frac{0.002\text{g}/10^{-3}\text{L}}{11.04\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times 0.08206\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273.15\text{K} \\ = 4.07\text{atm} = 412392.75\text{Pa}$$

1-3 在含有 10g 氢气的气球内需要加入多少氩气(mol),才能使气球停留在空气中(即气球的质量等于相同体积的空气质量)? 假定混合气体是理想气体,气球本身的质量可忽略不计。已知空气的平均摩尔质量为 $29\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解 根据 $pV = \frac{W}{\langle M \rangle} RT$, 有

$$W_{\text{混气}} = \frac{pV\langle M \rangle_{\text{混气}}}{RT} \quad W_{\text{空气}} = \frac{pV\langle M \rangle_{\text{空气}}}{RT}$$

要使 $W_{\text{混气}} = W_{\text{空气}}$, 应有 $\langle M \rangle_{\text{混气}} = \langle M \rangle_{\text{空气}} = 29\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

而 $\langle M \rangle_{\text{混气}} = x_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2} + x_{\text{Ar}} \cdot M_{\text{Ar}}$

$$29\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = \frac{\frac{10}{2.016}\text{mol}}{\frac{10}{2.016}\text{mol} + n_{\text{Ar}}} \times 2.016\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} + \frac{n_{\text{Ar}}}{\frac{10}{2.016}\text{mol} + n_{\text{Ar}}} \times 39.95\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

解得 $n_{\text{Ar}} = 12.22\text{mol}$

1-4 当 2g 气体 A 被通入 25°C 的真空刚性容器内时产生 10^5Pa 压力。再通入 3g 气体 B, 则压力升至 $1.5 \times 10^5\text{Pa}$ 。假定气体为理想气体, 计算两种气体的摩尔质量比 M_A/M_B 。

$$\text{解} \quad p_A V_A = \frac{m_A}{M_A} RT \quad p_B V_B = \frac{m_B}{M_B} RT$$

因为 $V_A = V_B$, 所以

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{m_A}{m_B} \times \frac{p_B}{p_A}$$

$$p_B = p_{\text{总}} - p_A = (1.5 - 1.0) \times 10^5\text{Pa} = 0.5 \times 10^5\text{Pa}$$

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

1-5 当 n mol 的氮气被通入 T 的 2L 容器内时产生 $0.5 \times 10^5\text{Pa}$ 压力。再通入 0.01mol 氧气后, 需要使气体的温度冷却至 10°C , 才能维持气体压力不变。计算 n 和 T 。

解 根据 $pV = nRT$, 则有

$$0.5 \times 10^5\text{Pa} \times 2 \times 10^{-3}\text{m}^3 = n_{\text{总}} RT \quad (1)$$

$$0.5 \times 10^5\text{Pa} \times 2 \times 10^{-3}\text{m}^3 = (n_{\text{N}_2} + 0.01\text{mol}) \times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 283.15\text{K}$$

解得 $n_{\text{N}_2} = 0.032\text{mol}$

代入式(1)得
$$T = \frac{0.5 \times 10^5 \times 2 \times 10^{-3}}{0.032 \times 8.314} = 375.87(\text{K})$$

1-6 两个相连的容器内都含有氮气。当它们同时被浸入沸水中时,气体的压力为 $0.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 。如果一个容器被浸在冰和水的混合物中,而另一个仍浸在沸水中,则气体的压力为多少?

解 氮气为体系, $V_1 = V_2 = V$ 。

始态 i 时
$$n = n_{1,i} + n_{2,i} = \frac{p_i(V_1 + V_2)}{RT_i} = \frac{2p_i V}{RT_i} \quad (1)$$

终态 f 时
$$n = n_{1,f} + n_{2,f} = \frac{p_f}{R} \left(\frac{V_1}{T_{1,f}} + \frac{V_2}{T_{2,f}} \right) = \frac{p_f V}{R} \times \frac{T_{1,f} + T_{2,f}}{T_{1,f} \times T_{2,f}} \quad (2)$$

根据质量守恒有式(1)等于式(2),则

$$p_f = \frac{2p_i}{T_i} \left(\frac{T_{1,f} \times T_{2,f}}{T_{1,f} + T_{2,f}} \right) = \frac{2 \times 0.5 \times 10^5}{373.15} \left(\frac{273.15 \times 373.15}{273.15 + 373.15} \right) = 0.423 \times 10^5 (\text{Pa})$$

1-7 25°C 时,纯氮气在高度为 0 处的压力等于 $1 \times 10^5 \text{Pa}$,在高度为 1000m 处的压力等于 $9 \times 10^4 \text{Pa}$ 。含 80% 氮气的空气中氮的分压在高度为 0 处等于 $8 \times 10^4 \text{Pa}$ 。计算:(1)空气中氮在高度为 1000m 处的分压;(2)空气中氧在高度为 1000m 处的分压,两种情况的温度皆为 25°C 。

解 (1) 根据气压公式
$$p = p_0 \exp(-Mgh/RT)$$

在 1000m 处

$$\begin{aligned} p_{\text{N}_2} &= p_{\text{N}_2,0} \exp(-M_{\text{N}_2}gh/RT) \\ &= 8 \times 10^4 \exp(-28 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 1000/8.314 \times 298.15) \\ &= 7.16 \times 10^4 (\text{Pa}) \end{aligned}$$

(2) 含 N_2 80% 的空气在高度为 0 处总压 $p_{\text{总},0}$ 为

$$p_{\text{总},0} = p_{\text{N}_2,0} \times \frac{100}{80} = 8 \times 10^4 \times \frac{100}{80} = 1 \times 10^5 (\text{Pa})$$

$$p_{\text{O}_2,0} = p_{\text{总},0} - p_{\text{N}_2,0} = 1 \times 10^5 - 8 \times 10^4 = 2 \times 10^4 (\text{Pa})$$

在 1000m 处

$$\begin{aligned} p_{\text{O}_2} &= p_{\text{O}_2,0} \exp(-M_{\text{O}_2}gh/RT) \\ &= 2 \times 10^4 \exp(-32 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 1000/8.314 \times 298.15) \\ &= 1.76 \times 10^4 (\text{Pa}) \end{aligned}$$

1-8 某气体的状态方程式为 $p(V_m - b) = RT$,推导出该气体的 dp/dz 的表示式,式中 p 是气压, z 是高度。

解 在重力场中,气体的压力随高度的增加而降低。设有一薄层气体,离地面

高度为 z 。令此薄层气体的厚度为 dz , 质量为 dm , 截面积为 A 。此薄层受来自其下面气体的压力 p 的向上力 $F_{\text{up}} = pA$, 受来自重力 $(dm)g$ 和其上面气体的压力 $(p + dp)$ 的总向下力 $F_{\text{down}} = (dm)g + (p + dp)A$ 。因为气体处于力学平衡, 所以两种作用力相等, 即

$$pA = (dm)g + (p + dp)A$$

$$dp = -(g/A)dm \quad (1)$$

气体状态方程

$$p(V_m - b) = RT$$

$$pV = n(bp + RT)$$

$$p(Adz) = \frac{dm}{M}(bp + RT)$$

$$dm = \frac{pMA dz}{bp + RT} \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)得

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{Mgp}{bp + RT}$$

1-9 氧气钢瓶最高能耐压为 $150 \times 10^5 \text{Pa}$ 。在 20L 的该氧气钢瓶中含 1.6kg 氧气, 试问氧气的温度最高可达多少不致使钢瓶破裂?

解 实际气体需使用范德华方程, 查《近代物理化学》(第三版)附录七得氧气的范德华常数为

$$a_0 = 137.8 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, \quad b_0 = 31.83 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

又
$$n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} = \frac{1.6 \times 10^3}{32} = 50 (\text{mol})$$

由 $\left(p + \frac{n^2 a_0}{V^2}\right)(V - nb_0) = nRT$ 得

$$T = \frac{1}{nR} \left(p + \frac{n^2 a_0}{V^2}\right)(V - nb_0)$$

$$= \frac{1}{50 \times 8.314} \left[150 \times 10^5 + \frac{50^2 \times 137.8 \times 10^{-3}}{(20 \times 10^{-3})^2}\right] (20 \times 10^{-3} - 50 \times 31.83 \times 10^{-6})$$

$$= 702.37 (\text{K})$$

若用理想气体状态方程, 则

$$T = \frac{pV}{nR} = \frac{150 \times 10^5 \times 20 \times 10^{-3}}{50 \times 8.314} = 721.67 (\text{K})$$

1-10 两个相连的容器, 一个体积为 1dm^3 , 内装氮气, 压力为 $1.6 \times 10^5 \text{Pa}$; 另一个体积为 4dm^3 , 内装氧气, 压力为 $0.6 \times 10^5 \text{Pa}$ 。当打开连通旋塞后, 两种气体充分均匀地混合。试计算: (1) 混合气体的总压; (2) 每种气体的分压和摩尔分数。

$$\begin{aligned}\text{解 (1)} \quad p_{\text{总}} &= \frac{n_{\text{总}} RT}{V_{\text{总}}} = \frac{(n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}) RT}{V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2}} = \frac{p_{\text{N}_2} V_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} V_{\text{O}_2}}{V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2}} \\ &= \frac{1.6 \times 10^5 \times 1 \times 10^{-3} + 0.6 \times 10^5 \times 4 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3} + 4 \times 10^{-3}} \\ &= 8 \times 10^4 (\text{Pa})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2) \quad x_{\text{N}_2} &= \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}} = \frac{p_{\text{N}_2} V_{\text{N}_2}}{p_{\text{N}_2} V_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} V_{\text{O}_2}} = 0.4 \\ x_{\text{O}_2} &= 1 - x_{\text{N}_2} = 0.6 \\ p_{\text{N}_2} &= x_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{总}} = 3.2 \times 10^4 (\text{Pa}) \\ p_{\text{O}_2} &= x_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{总}} = 4.8 \times 10^4 (\text{Pa})\end{aligned}$$

1-11 试证明服从 Dieterici 方程式的气体的临界压缩因子 Z_c 与气体的种类无关,其值等于 $2/e^2$ 。

证 Dieterici 方程为

$$p = [RT/(V_m - b)] \exp(-a/RTV_m) \quad (1)$$

在临界点处有

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0 \end{cases}$$

将式(1)对 V_m 微分得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T &= \frac{RT}{V_m - b} \exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right) \left(\frac{a}{RTV_m^2} - \frac{1}{V_m - b} \right) \\ &= p \left(\frac{a}{RTV_m^2} - \frac{1}{V_m - b} \right)\end{aligned} \quad (2)$$

在 T_c 处有

$$p_c \left(\frac{a}{RT_c V_{m,c}^2} - \frac{1}{V_{m,c} - b} \right) = 0$$

得

$$\frac{a}{V_{m,c}^2} = \frac{RT_c}{V_{m,c} - b} \quad (3)$$

将式(2)对 V_m 微分得

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T \left(\frac{a}{RTV_m^2} - \frac{1}{V_m - b} \right) + p \left[-\frac{2a}{RTV_m^3} + \frac{1}{(V_m - b)^2} \right]$$

$$= p \left(\frac{a}{RTV_m^2} - \frac{1}{V_m - b} \right)^2 + p \left[-\frac{2a}{RTV_m^2} + \frac{1}{(V_m - b)^2} \right]$$

在 T_c 处有

$$p_c \left(\frac{a}{RT_c V_{m,c}^2} - \frac{1}{V_{m,c} - b} \right)^2 + p_c \left[-\frac{2a}{RT_c V_{m,c}^2} + \frac{1}{(V_{m,c} - b)^2} \right] = 0$$

将式(3)代入得

$$V_{m,c} = 2b \quad (4)$$

将式(4)代入式(3)得

$$T_c = \frac{a}{4bR} \quad (5)$$

将式(4), (5)代入式(1)得

$$p_c = \frac{a}{4b^2 e^2} \quad (6)$$

临界压缩因子

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c}$$

将式(5), (6)代入得

$$Z_c = \frac{2}{e^2} = 0.2706$$

这说明遵守 Dieterici 方程式气体的 Z_c 是常数, 与气体的性质无关。

1-12 假定已知在空气中 N_2 和 O_2 的体积分数分别为 79% 和 21%。试求当相对湿度为 60% 时, 在 298.15K, 101325Pa 下, 潮湿空气的密度。298.15K 时水的饱和蒸气压为 3167.68Pa。(所谓相对湿度, 即在该温度时水蒸气的分压与饱和蒸气压之比)

解 水蒸气的摩尔分数为

$$x_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p_{\text{总}}} = \frac{60\% \times 3167.68\text{Pa}}{101325\text{Pa}} = 0.01876$$

而 $x_{N_2} + x_{O_2} + x_{H_2O} = 1$, 且 $x_{N_2} : x_{O_2} = 0.79 : 0.21$, 故

$$x_{N_2} = 0.7752 \quad x_{O_2} = 0.2061$$

则潮湿空气的密度为

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{p \langle M \rangle}{RT} = \frac{p}{RT} (x_{N_2} M_{N_2} + x_{O_2} M_{O_2} + x_{H_2O} M_{H_2O}) \\ &= \frac{101325}{8.314 \times 298.15} (0.7752 \times 28.0134 + 0.2061 \times 31.9988 \\ &\quad + 0.01876 \times 18.0152) \times 10^{-3} \end{aligned}$$