



华腾教育

HUA TENG EDUCATION

高等学校教材经典同步辅导丛书理化类

配高教社《物理化学》(第四版) 天津大学物理化学教研室 编

物理化学

上、下册合订本 第四版

同步辅导及习题全解

华腾教育教学与研究中心

丛书主编 清华大学 何联毅

本书主编 清华大学 宋波

赠学习卡
考试宝典



- ◆ 紧贴教材: 精讲重点 点拨方法 联系考研
- ◆ 考试宝典: 教材精华 经典试卷 常考试题
- ◆ 学习卡: 资料下载 信息交流 互动论坛
- ◆ 课后习题: 三级突破 分析要点 总结难点

中国矿业大学出版社

高等学校教材经典同步辅

物理化学

(第四版)

同步辅导及习题全解

中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学同步辅导及习题全解/宋波主编. —徐州:
中国矿业大学出版社, 2006. 8

(高等学校教材经典同步辅导丛书)

ISBN 7 - 81107 - 400 - 1

I. 物… II. 宋… 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 (2006) 第 086923 号

书 名 物理化学同步辅导及习题全解
主 编 宋 波
责任编辑 罗 浩
出版发行 中国矿业大学出版社
印 刷 北京市昌平百善印刷厂
经 销 新华书店
开 本 787×1092 1/16 本册印张 23.5 本册字数 615 千字
版次印次 2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 次印刷
总 定 价 157.50 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

高等学校教材

经典同步辅导丛书编委会

主任：清华大学 王 飞
副主任：清华大学 夏应龙
中国矿业大学 李瑞华

编委(按姓氏笔画排序)：

于志慧	王 焯	甘 露	师文玉
吕现杰	朱凤琴	刘胜志	刘淑红
严奇荣	李 丰	李凤军	李 冰
李 波	李炳颖	李 娜	李晓光
李晓炜	李雅平	李燕平	何联毅
邹绍荣	宋 波	张旭东	张守臣
张国良	张鹏林	张 慧	陈晓东
范亮宇	孟庆芬	唐亚楠	韩国生
韩艳美	曾 捷		

前言

PREFACE

《物理化学》是化学专业重要的课程之一,也是报考该类专业硕士研究生的考试课程。天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版)(上、下册)以体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出的特点成为这门课程的经典教材,被全国许多院校采用。为了帮助读者更好地学好这门课程,掌握更多知识,我们根据多年的教学经验编写了这本与此教材配套的《物理化学同步辅导及习题全解》。本书旨在使广大读者理解基本概念,掌握基本知识,学会基本解题方法与解题技巧,提高应试能力。本书作为一种辅助性的教材,具有较强的针对性、启发性、指导性和补充性的特点。考虑到读者的不同情况,我们在内容上做了以下安排:

1. **内容提要:**串讲概念,总结性质和定理,使知识全面系统,便于掌握。

2. **典型例题与解题技巧:**精选各类题型,涵盖本章所有重要知识点,对题目进行深入、详细的讨论与分析,并引导学生思考问题、能够举一反三,拓展思路。

3. **历年考研真题评析:**精选历年考研真题进行深入的讲解。

4. **课后习题全解:**本书给出了天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版)(上、下册)的各章习题的答案。我们不仅给出了详细的解题过程,而且我们还依照难易程度给题目划分了三个等级,并根据等级的不同分别对题目进行了不同程度的讲解。

我们衷心希望本书提供的内容能够对读者在掌握课程内容、提高解题能力上有所帮助。同时,由于编者的水平有限,本书难免出现不妥之处,恳请广大读者批评指正。

华腾教育教学与研究中心

目 录

CONTENTS

第一章 气体的 pVT 关系	1
内容提要	1
典型例题与解题技巧	3
历年考研真题评析	6
课后习题全解	9
第二章 热力学第一定律	19
内容提要	19
典型例题与解题技巧	22
历年考研真题评析	25
课后习题全解	28
第三章 热力学第二定律	54
内容提要	54
典型例题与解题技巧	58
历年考研真题评析	61
课后习题全解	64
第四章 多组分系统热力学	101
内容提要	101
典型例题与解题技巧	106
历年考研真题评析	109
课后习题全解	110

第五章 化学平衡	127
内容提要	127
典型例题与解题技巧	129
历年考研真题评析	133
课后习题全解	135
第六章 相平衡	160
内容提要	160
典型例题与解题技巧	163
历年考研真题评析	166
课后习题全解	168
第七章 电化学	188
内容提要	188
典型例题与解题技巧	191
历年考研真题评析	194
课后习题全解	196
第八章 量子力学基础	222
内容提要	222
典型例题与解题技巧	226
历年考研真题评析	229
课后习题全解	230
第九章 统计热力学初步	236
内容提要	236
典型例题与解题技巧	241
历年考研真题评析	244
课后习题全解	245
第十章 界面现象	259
内容提要	259
典型例题与解题技巧	262
历年考研真题评析	266

课后习题全解	267
第十一章 化学动力学	280
内容提要	280
典型例题与解题技巧	284
历年考研真题评析	289
课后习题全解	291
第十二章 胶体化学	331
内容提要	331
典型例题与解题技巧	333
历年考研真题评析	336
课后习题全解	339

第一章

气体的 pVT 关系

内容提要

一、理想气体状态方程式

$$pV = (m/M)RT = nRT$$

或

$$pV_m = p(V/n) = RT$$

式中 p, V, T 及 n 的单位别为 Pa, m^3 , K 及 mol。 $V_m = V/n$ 称为气体的摩尔体积，其单位为 $m^3 \cdot mol^{-1}$ 。 $R = 8.314510 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ，称为摩尔气体常数。

此式适用于理想气体，近似地适用于低压下的真实气体。

二、理想气体混合物的状态方程

$$pV = nRT = \left(\sum_B n_B\right)RT, pV = \frac{m}{M_{mix}}RT$$

式中 M_{mix} 为混合物的摩尔质量，其可表示为：

$$M_{mix} = \sum_B y_B M_B, M_{mix} = \frac{m/n}{\sum_B n_B} = \sum_B m_B / \sum_B n_B$$

式中 M_B 为混合物中某一组分 B 的摩尔质量。以上两式既适用于各种混合气体，也适用于液态或固态等均相混合系统平均摩尔质量的计算。

三、道尔顿定律

$$p_B = n_B RT / V = y_B p, p = \sum_B p_B$$

理想气体混合物中某一组分 B 的分压等于该组分单独存在于混合气体的温

度 T 及总体积 V 的条件下所具有的压力。而混合气体的总压即等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生压力的总和。以上两式适用于理想气体混合系统且也近似适用于低压混合气体。

四、阿马加定律

$$V_B^* = n_B RT/p = y_B V, V = \sum_B V_B^*$$

V_B^* 表示理想气体混合物中物质 B 的分体积, 等于纯气体 B 在混合物的温度及总压条件下所占有的体积。理想气体混合物的体积具有加和性, 在相同温度、压力下, 混合后的总体积等于混合前各组分的体积之和。以上两式适用于理想气体混合系统且也近似适用于低压混合气体。

五、范德华方程

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

或

$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

上述两式中的 a 和 b 可视为仅与气体种类有关而与温度无关的常数, 称范德华常数。 a 的单位为 $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, b 的单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该方程适用于中压范围内实际气体 p 、 V 、 T 的计算。

六、压缩因子的定义式

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} pV/(nRT) = pV_m/(RT)$$

压缩 Z 是个无量纲的纯数, 理想气体的压缩因子恒为 1。一定量实际气体的压缩因子不仅与气体的 T 、 p 有关, 而且还与气体的性质有关。在任意温度下的任意实际气体, 当压力趋于零时, 压缩因子皆趋于 1。此式适用于纯实际气体或实际气体混合系统, 在任意 T 、 p 下压缩因子的计算。

七、维里方程

$$Z(p, T) = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots$$

或

$$Z(V_m, T) = 1 + B/V_m + C/V_m^2 + D/V_m^3 + \dots$$

上述两式中的 Z 皆为实际气体的压缩因子。比例常数 B' 、 C' 、 D' ……的单位分别为 Pa^{-1} 、 Pa^{-2} 、 Pa^{-3} ……; 比例常数 B 、 C 、 D ……的单位分别为摩尔体积单位 $[V_m]$ 的一次方、二次方、三次方……。它们依次称为第二、第三、第四……维里系数。这两种大小不等、单位不同的维里系数不仅与气体种类有关, 而且还是温度的函数。

该方程所能适用的最高压力, 一般只有一两个 MPa, 仍不能适用于高压范围。



八、对应状态原理

$$p_r = p/p_c, V_r = V_m/V_{m,c}, T_r = T/T_c$$

p_r, V_r, T_r 分别称为对比压力, 对比体积和对比温度。各种不同的气体, 只要有两个对比参数相同, 则第三个对比参数必定相同, 这就是对应状态原理。

典型例题与解题技巧

【例 1】 恒温 300K 时, 某钢瓶中装有压力为 1.80MPa 的理想气体 B, 今从钢瓶中放出部分 B 气体, 使钢瓶中气体的压力变为 1.60MPa。放出的气体在体积为 20dm³ 的抽空容器中压力为 0.10MPa。试求钢瓶的体积。*10dm³*

解题分析 假设钢瓶的体积为 V 。若 $T=300\text{K}$, 钢瓶压力 $p_1=1.80\text{MPa}$ 时气体 B 的物质的量为 n_1 ; 放出 n 摩尔气体 B 后, 钢瓶的压力 $p_2=1.60\text{MPa}$, 剩余气体 B 的物质的量为 n_2 。

解题过程 从放出的气体 B 在 $T=300\text{K}$ 、 $p_3=0.10\text{MPa}$ 下的体积 $V_3=20\text{dm}^3$, 可求得放出气体的物质的量

$$\begin{aligned} n &= p_3 V_3 / RT \\ &= 0.1 \times 10^6 \text{ Pa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}) \\ &= 0.80186 \text{ mol} \end{aligned}$$

放出气体的物质的量 $n=n_1-n_2$, 从 $p_1 V=n_1 RT$ 及 $p_2 V=n_2 RT$,

$$\text{可得} \quad (p_1 - p_2)V = (n_1 - n_2)RT$$

令 $p_1 - p_2 = 0.2\text{MPa} = p$ 为放出的气体 B 在 300K、体积为 V 的钢瓶中对压力的贡献, 即这部分气体在 300K、体积 V 的空钢瓶中具有的压力。从理想气体状态方程 $pV=nRT$, 可得

$$\begin{aligned} V &= nRT/p \\ &= 0.80186 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} / 0.2 \times 10^6 \text{ Pa} \\ &= 0.01 \text{ m}^3 = 10 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

【例 2】 一真空容器的质量为 37.9365g, 在 20°C 下充入干燥的空气 ($y(\text{O}_2)=0.21, y(\text{N}_2)=0.79$), 压力 $p=101.325\text{kPa}$, 质量为 38.0739g。在同样 T, p 下, 若是充入甲烷和乙烷的混合气体, 质量则为 38.0347g。求混合气体的组成。

解题分析 可先求出空气的平均摩尔质量 $\bar{M}(\text{空})$, 再根据 $pV=[m(\text{空})/\bar{M}(\text{空})]RT$, 即可求出容器的体积 V 。

解题过程 $T=293.15\text{K}, p=101.325\text{kPa},$

$$\begin{aligned} \bar{M}(\text{空}) &= y(\text{O}_2)M(\text{O}_2) + y(\text{N}_2)M(\text{N}_2) \\ &= (0.21 \times 31.999 + 0.79 \times 28.013) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 28.8501 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$m(\text{空}) = (38.0739 - 37.9365)\text{g} = 0.1374\text{g}$$

$$V = [m(\text{空})/\bar{M}(\text{空})]RT/p$$

$$= (0.1374\text{g}/28.8501\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 8.3145\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293.15\text{K}/(101.325 \times 10^3\text{Pa})$$

$$= 1.1456 \times 10^{-4}\text{m}^3$$

对于甲烷和乙烷混合气体

$$m(\text{混}) = (38.0347 - 37.9365)\text{g} = 0.0982\text{g}$$

$$\bar{M}(\text{混}) = m(\text{混})RT/pV$$

$$= [0.0982 \times 8.3145 \times 293.15 / (101.325 \times 10^3 \times 1.1456 \times 10^{-4})]\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 20.6192\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{CH}_4) = 16.043\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}, M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30.070\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}(\text{混}) = y(\text{CH}_4) \cdot M(\text{CH}_4) + [1 - y(\text{CH}_4)]M(\text{C}_2\text{H}_6)$$

由上式可得混合气体的组成

$$y(\text{CH}_4) = \frac{M(\text{C}_2\text{H}_6) - \bar{M}(\text{混})}{M(\text{C}_2\text{H}_6) - M(\text{CH}_4)} = \frac{30.070 - 20.619}{30.070 - 16.043} = 0.6738$$

$$y(\text{C}_2\text{H}_6) = 1 - y(\text{CH}_4) = 0.3262$$

【例 3】 25℃时被水蒸气饱和了的氢气,经冷凝器冷却至 10℃以除去其中大部分的水蒸气。冷凝器的操作压力恒定为 128.5kPa。已知水在 10℃及 25℃时的饱和蒸气压分别为 1227.8Pa,3167.2Pa。试求:

(1) 在冷却前、后混合气体中含水蒸气的摩尔分数; 0.0246 / 0.00955

(2) 每摩尔氢气经过冷凝器时冷凝出水的物质的量。 0.0156mol

解题分析 含饱和水蒸气的氢气在冷凝器中的冷却过程,可视为恒压过程。以 1molH₂ 为计算的基准,过程的始、末态可以表示为

冷凝器的进口处

冷凝器的出口处

$$\left\{ \begin{array}{l} n(\text{H}_2) = 1\text{mol} \\ n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ p_1(\text{H}_2\text{O}) = 3167.2\text{Pa} \\ t_1 = 25^\circ\text{C} \end{array} \right. \xrightarrow[p = 128.5\text{kPa}]{\text{恒压}} \left\{ \begin{array}{l} n(\text{H}_2) = 1\text{mol} \\ n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ p_2(\text{H}_2\text{O}) = 1227.8\text{Pa} \\ t_2 = 10^\circ\text{C} \end{array} \right.$$

解题过程 (1) 冷却前: $y_1(\text{H}_2\text{O}) = p_1(\text{H}_2\text{O})/p = 3167.2/128.5 \times 10^3 = 0.024647$

冷却后: $y_2(\text{H}_2\text{O}) = p_2(\text{H}_2\text{O})/p = 1227.8/128.5 \times 10^3 = 0.009555$

(2) 每摩尔 H₂ 气通过冷凝器时冷凝出水的物质的量

解法一:

$$n(\text{H}_2\text{O}, \text{l})/\text{mol}$$

$$= \{n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/n(\text{H}_2)\}_{\text{进}} - \{n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/n(\text{H}_2)\}_{\text{出}}$$



$$\begin{aligned}
 &= p_1(\text{H}_2\text{O})/\{p-p_1(\text{H}_2\text{O})\}-p_2(\text{H}_2\text{O})/\{p-p_2(\text{H}_2\text{O})\} \\
 &= 3167.2/(128.5\times 10^3-3167.2)-1227.8/(128.5\times 10^3-1227.8) \\
 &= 0.01562
 \end{aligned}$$

$$\therefore n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 0.01562 \text{ mol}$$

解法二:

以 1molH_2 为基准

$$\text{冷凝前: } y_1(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/\text{mol}}{1+n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/\text{mol}}$$

$$\therefore n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{y_1(\text{H}_2\text{O})}{1-y_1(\text{H}_2\text{O})} \text{mol} = \frac{0.024647}{1-0.024647} \text{mol} = 0.02527 \text{ mol}$$

$$\text{冷凝后: } y_2(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/\text{mol}}{1+n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/\text{mol}}$$

$$\therefore n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{y_2(\text{H}_2\text{O})}{1-y_2(\text{H}_2\text{O})} \text{mol} = \frac{0.009555}{1-0.009555} \text{mol} = 0.009647 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}
 n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = (0.02527 - 0.009647) \text{ mol} \\
 &= 0.01562 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

解法三:

混合气体的压力不高可视为理想气体, 仍以 1molH_2 为基准。假设 $\{1\text{mol}+n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})\}$ 混合气体在 T_1, p 条件下的体积为 V_1 , $\{1\text{mol}+n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})\}$ 在 T_2, p 条件下的体积为 V_2 。

$$\begin{aligned}
 n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\
 &= p_1(\text{H}_2\text{O})V_1/(RT_1) - p_2(\text{H}_2\text{O})V_2/(RT_2)
 \end{aligned}$$

$$\therefore \{1\text{mol}+n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})\}RT_1 = pV_1$$

$$1\text{mol} \times RT_1 + p_1(\text{H}_2\text{O})V_1 = pV_1$$

$$\therefore V_1/(RT_1) = 1\text{mol}/\{p-p_1(\text{H}_2\text{O})\}$$

$$\text{同理 } V_2/(RT_2) = 1\text{mol}/\{p-p_2(\text{H}_2\text{O})\}$$

$$\begin{aligned}
 \text{因此 } n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= \frac{p_1(\text{H}_2\text{O})V_1}{RT_1} - \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})V_2}{RT_2} \\
 &= \left\{ \frac{p_1(\text{H}_2\text{O})}{p-p_1(\text{H}_2\text{O})} - \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})}{p-p_2(\text{H}_2\text{O})} \right\} \text{mol} \\
 &= \left(\frac{3167.2}{128.5\times 10^3-3167.2} - \frac{1227.8}{128.5\times 10^3-1227.8} \right) \text{mol} \\
 &= 0.01562 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

【例 4】物质的热膨胀系数 α 及压缩系数 β 的定义如下:

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T$$

$$\frac{1}{T}$$

$$\frac{1}{D}$$

试求范德华气体的 α, β 与系统的 T, V_m 之间的定量关系式。

解题分析 对范德华方程改写, 并且在恒压条件及恒温条件下分别对 T 和 p 微分, 整理即可得。

解题过程 范德华方程可改写为

$$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2 \quad (1)$$

在恒压条件下, 式(1)对 T 微分, 可得

$$\begin{aligned} \frac{R}{V_m - b} - \frac{RT}{(V_m - b)^2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p + \frac{2a}{V_m^3} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p &= 0 \\ \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p &= \frac{R/(V_m - b)}{RT/(V_m - b)^2 - 2a/V_m^3} \\ \therefore \alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p &= \frac{R/(V_m - b)}{RTV_m/(V_m - b)^2 - 2a/V_m^2} \\ &= \frac{R(V_m - b)}{RTV_m - 2a(V_m - b)^2/V_m^2} \end{aligned} \quad (2)$$

在恒温条件下, 式(1)对 p 微分, 可得

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

上式整理可得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T &= \frac{1}{2a/V_m^3 - RT/(V_m - b)^2} \\ \therefore \beta = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T &= \frac{-1}{2a/V_m^2 - RTV_m/(V_m - b)^2} \\ &= \frac{(V_m - b)^2}{RTV_m - 2a(V_m - b)^2/V_m^2} \end{aligned} \quad (3)$$

说明: 若令范德华常数 a 及 b 皆为零, 由上述推导结果, 可以很简便地导出理想气体的 α 及 β 与系统 T, p 的关系式。

当时 $a=0, b=0$ 时, 由式(2)可得

$$\alpha = \frac{RV_m}{RTV_m} = T^{-1}$$

由式(3)可得

$$\beta = \frac{V_m^2}{RTV_m} = \frac{V_m}{RT} = p^{-1}$$

历年考研真题评析

【题 1】 (天津大学, 2005 年) 在 300K, 一容器中 $H_2(g)$ 与 $N_2(g)$ 的总压力为 150kPa, 在恒温下分离出其中的 N_2 之后, 容器的质量减少了 14.01g, 压力降为

$$\cdot 6 \cdot n_{N_2} = 0.5004 \text{ mol} \quad p_{N_2} = 100 \text{ kPa} \quad V = 0.01248 \text{ m}^3$$



50kPa。试求：

- (1) 容器的体积 V ; $n_{H_2} = 0.7502 \text{ mol}$ $m_{H_2} = 0.500 \text{ kg}$
 (2) 容器中 H_2 的质量 $m(H_2)$, 混合气体的组成 $y(N_2)$ 。 $y_{N_2} = 2/3$

解题分析 本题主要考察基础知识以及理想气体状态方程的应用。

解题过程 已知 $N_2(g)$ 的质量 $m(N_2) = 14.01 \text{ g}$, 分压力 $p(H_2) = 50 \text{ kPa}$, $p(N_2) = p(\text{总}) - p(H_2) = 100 \text{ kPa}$ 。

$$\begin{aligned} (1) n(N_2) &= m(N_2)/M(N_2) \\ &= 14.01 \times 10^{-3} \text{ kg} / (28.013 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 0.5001 \text{ mol} \end{aligned}$$

容器的体积

$$\begin{aligned} V &= n(N_2)RT/p(N_2) \\ &= \{0.5001 \times 8.3145 \times 300 / (100 \times 10^3)\} \text{ m}^3 \\ &= 1.247 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

(2) $pV = nRT$, 可先出总的物质的量

$$\begin{aligned} n &= pV/RT \\ &= \{150 \times 10^3 \times 12.47 \times 10^{-3} / (8.3145 \times 300)\} \text{ mol} \\ &= 0.75019 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$n(H_2) = n - n(N_2) = 0.25006 \text{ mol}$$

$$y(H_2) = n(H_2)/n = 0.3333$$

$$y(N_2) = 1 - y(H_2) = 0.6667$$

$$\begin{aligned} m(H_2) &= n(H_2) \times M(H_2) \\ &= 0.25006 \times 2.0016 \times 10^{-3} \text{ kg} \\ &= 5.005 \times 10^{-4} \text{ kg} \end{aligned}$$

【题 2】 (中科大, 2006 年) 在体积为 2.0 dm^3 的真空容器中, 装入 4.64 g 的 $Cl_2(g)$ 和 4.19 g 的 $SO_2(g)$ 。在 190°C 时 $Cl_2(g)$ 与 SO_2 经化学反应部分变为 $SO_2Cl_2(g)$ 。平衡压力为 202.65 kPa , 求反应达平衡后各气体的分压。

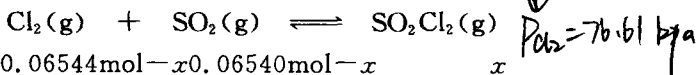
解题分析 本题主要考察理想气体混合物的相关知识。 $P_{\text{总}} = 251.87 \text{ kPa}$ $\Delta P = 49.22$

解题过程 $T = 463.15 \text{ K}$, $V = 2.0 \text{ dm}^3$, $M(Cl_2) = 70.905 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(SO_2) = 64.065 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
 $n_{Cl_2} = n_{SO_2} = 0.072356 \text{ mol}$

反应之前 $\Rightarrow n_{Cl_2} = 0.0397 \text{ mol}$ $n_{SO_2} = 0.0391 \text{ mol}$ $n_{SO_2Cl_2} = 0.0326 \text{ mol}$

$$n(Cl_2) = m(Cl_2)/M(Cl_2) = (4.64/70.905) \text{ mol} = 0.06544 \text{ mol}$$

$$n(SO_2) = m(SO_2)/M(SO_2) = (4.19/64.065) \text{ mol} = 0.06540 \text{ mol}$$



平衡时: $0.06544 \text{ mol} - x$ $0.06540 \text{ mol} - x$ x

$$P_{Cl_2} = 76.61 \text{ kPa}$$

$$P_{SO_2} = 76.84 \text{ kPa}$$

$$P_{SO_2Cl_2} = 149.42 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} n(\text{总}) &= 0.13084 \text{ mol} - x = pV/(RT) \\ &= [202.65 \times 2.0 / (8.3145 \times 463.15)] \text{ mol} \\ &= 0.10525 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$x = 0.02559 \text{ mol}$$

平衡气体的组成

$$y(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = x/n(\text{总}) = 0.2431$$

$$y(\text{Cl}_2) = 0.3786, y(\text{SO}_2) = 0.3783$$

平衡时各气体分压

$$p(\text{Cl}_2) = py(\text{Cl}_2) = 202.65 \text{ kPa} \times 0.3786 = 76.723 \text{ kPa}$$

$$p(\text{SO}_2) = 76.662 \text{ kPa}$$

$$p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 49.265 \text{ kPa}$$

【题 3】 (北京理工大学, 2005 年) 在 300K 时, 体积为 10 dm^3 的钢瓶中贮存有压力为 7599.4kPa 的 O_2 , 试用范德华方程计算钢瓶中氧气的物质的量。

解题分析 本题主要考察高次范德华方程的求解。要利用理想气体状态方程求出 n 的初值, 并且经过多次迭代得到精确解。

解题过程 适用于气体物质的量为 n 的范德华方程为

$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

将上式展开, 整理, 可得

$$abn^3 - aVn^2 + (bp + RT)V^2n - pV^3 = 0$$

此式对 n 或 V 皆为完整的一元三次方程式, 对于这类高次方程或其它更复杂的方程式, 一般皆可采用牛顿迭代法求近似解。

已知 $T = 300 \text{ K}, V = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3, p = 7599.4 \text{ kPa}$

O_2 的范德华常数:

$$a = 0.1378 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2},$$

$$b = 3.183 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1},$$

将已知数据代入范德华方程, 可得

$$4.386 \times 10^{-6} (n/\text{mol})^3 - 1.378 \times 10^{-3} (n/\text{mol})^2 + 0.2736n/\text{mol} - 7.5994 = 0$$

令上式等于 $f(n)$

$$f'(n) = 1.3158 \times 10^{-5} (n/\text{mol})^2 - 2.756 \times 10^{-3} (n/\text{mol}) + 0.2736$$

采用理想气体状态方程式求出的 n 为初始值。

$$n_0 = \frac{pV}{RT} = \frac{7599.4 \times 10^3 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times 300} \text{ mol} = 30.47 \text{ mol}$$

$$n_1 = n_0 - \frac{f(n_0)}{f'(n_0)} = \left(30.47 - \frac{-0.4265}{0.2018} \right) \text{ mol} = 32.58 \text{ mol}$$



$$n_2 = n_1 - \frac{f(n_1)}{f'(n_1)} = \left(32.58 - \frac{3.488 \times 10^{-3}}{0.1978} \right) \text{mol} = 32.56 \text{mol}$$

$$n_3 = n_2 - \frac{f(n_2)}{f'(n_2)} = \left(32.56 - \frac{-4.771 \times 10^{-4}}{0.1978} \right) \text{mol} = 32.562 \text{mol}$$

本题经三次迭代,就已准确到四位有效数值,故取

$$n(\text{O}_2) = 32.56 \text{mol}$$

课后习题全解

○1.1 物质的体膨胀系数 α_V 与等温压缩率 κ_T 的定义如下:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

试导出理想气体的 α_V 、 κ_T 与压力、温度的关系。

解 理想气体状态方程为

$$pV = nRT \quad (1)$$

在等压条件下对式(1)两边微分,得

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

在等温条件下对式(1)两边微分,得

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

所以

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

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{V} \cdot \left(-\frac{V}{p} \right) = -\frac{1}{p}$$

○1.2 气柜内贮有 121.6 kPa、27°C 的氯乙烯($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)气体 300 m³,若以每小时 90 kg 的流量输往使用车间,试问贮存的气体能用多少小时?

解 压力不高,设气体为理想气体。气柜内氯乙烯气体物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{121.6 \times 10^3 \times 300}{8.3145 \times (273.15 + 27)} \text{mol} = 14617.74 \text{mol}$$

氯乙烯的摩尔质量为

$$M = [(2 \times 12.01 + 3 \times 1.008 + 35.45) \times 10^{-3}] \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 62.494 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

贮存的气体能用的时间为

$$t = \frac{14617.74 \times 62.494 \times 10^{-3}}{90} \text{h} = 10.15 \text{h}$$

○1.3 0°C、101.325 kPa 的条件常称为气体的标准状况,试求甲烷在标准状况下的密度。