

WULI HUAXUE QUANCHENG FUDAO YU XITI JINGJIE



物理化学

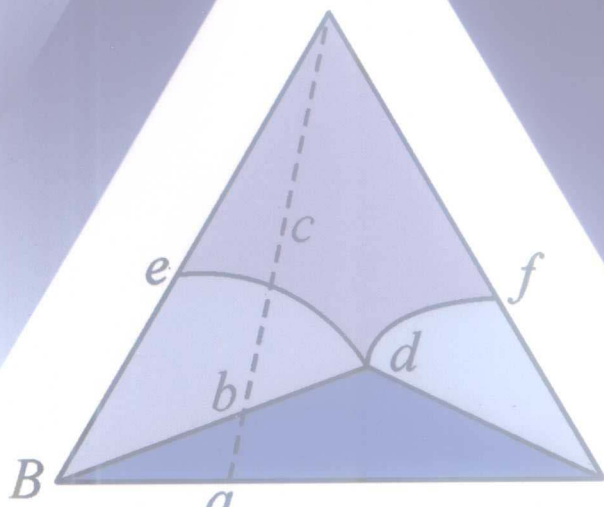
全程辅导与习题精解

主编：尹 翠

合订本

(南大第五版)

重点难点归纳
典型例题分析
课后习题全解
权威全面全能



东南大学出版社
Southeast University Press

物 理 化 学

全程辅导与习题精解

(合订本)

(南大第五版)

主编：尹 翠

东南大学出版社

• 南京 •

图书在版编目(CIP)数据

物理化学全程辅导与习题精解/尹翠主编. —南京:东南大学出版社, 2012. 3

ISBN 978-7-5641-3143-2

I. ①物… II. ①尹… III. ①物理化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 247429 号

物理化学全程辅导与习题精解(南大第五版)

主 编	尹 翠	责任编辑	刘 坚 戴季东
电 话	(025)83793329/83362442(传真)	电子邮箱	liu-jian@seu.edu.cn
特约编辑	杨传兵		
出版发行	东南大学出版社	出 版 人	汪建中
社 址	南京市四牌楼 2 号	邮 编	210096
销售电话	(025)83793191/83792174/83792214/83794121/83794174/57711295(传真)	电子邮箱	press@seupress.com
网 址	www.seupress.com		
经 销	全国各地新华书店	印 刷	南京新洲印刷有限公司
开 本	718mm×1005mm 1/16	印 张	16 字 数 460 千
版 次	2012 年 3 月第 1 版第 1 次印刷		
书 号	ISBN 978-7-5641-3143-2		
定 价	25.00 元		

* 未经本社授权, 本书内文字不得以任何方式转载、演绎, 违者必究。

* 东大版图书若有印装质量问题, 请直接与读者服务部联系, 电话: 025-83792328。

前 言

物理化学是化学化工专业十分重要的专业基础课,也是材料、环境、轻纺、生物、医学、制药等专业学生的必修课程之一,在相应专业的知识结构体系中占有重要地位。

物理化学课程内容富有严密的系统性和逻辑性,注重培养学生的科学思维能力和运用基础知识分析问题和解决实际问题的能力。由于该课程的特点,使得部分初学者在学习过程中感到比较吃力。本书配套教材为南京大学化学化工学院傅献彩等编写的《物理化学(第五版)》(高等教育出版社 2006 年 1 月)。本书的编写目的就是希望通过知识点的串讲概括,以及有针对性、系统性的习题解析,帮助学生深刻理解该课程的理论内容,训练学生的理论运用能力,并提高学生举一反三的能力。

由于编者水平有限及编写时间仓促,不妥之处在所难免,希望广大读者给予批评指正。

编 者

目 录

第一章 气 体

知识点概括	1
复习题解答	1
习题精解	3

第二章 热力学第一定律

知识点概括	14
复习题解答	15
习题精解	19

第三章 热力学第二定律

知识点概括	38
复习题解答	39
习题精解	42

第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

知识点概括	56
复习题解答	57
习题精解	59

第五章 相 平 衡

知识点概括	70
复习题解答	70
习题精解	73

第六章 化学平衡

知识点概括	87
复习题解答	87
习题精解	89

第七章 统计热力学基础

知识点概括	106
复习题解答	107
习题精解	110

第八章 电解质溶液

知识点概括	126
复习题解答	126
习题精解	128

第九章 可逆电池的电动势及其应用

知识点概括	141
复习题解答	141
习题精解	145

第十章 电解与极化作用

知识点概括	166
复习题解答	166
习题精解	168

第十一章 化学动力学基础(一)

知识点概括	178
复习题解答	179
习题精解	182

第十二章 化学动力学基础(二)

知识点概括	205
复习题解答	205
习题精解	210

第十三章 表面物理化学

知识点概括	225
复习题解答	226
习题精解	230

第十四章 胶体分散系统和大分子溶液

知识点概括	238
复习题解答	239
习题精解	241

第一章 气 体

知识点概括

1. 理想气体状态方程式

$$pV = nRT \text{ 或 } pV_m = RT (V_m = \frac{V}{n})$$

2. 气体分子运动理论基本方程

$$pV = \frac{1}{3} m N u^2$$

3. 分子平均平动能与温度的关系

$$\bar{E}_t = \frac{3}{2} kT \quad \bar{E}_{t,m} = \frac{3}{2} RT$$

4. 分子速率的三个统计平均值

最概然速率

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

数学平均速率

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

根均方速率

$$u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

这三种速率之比为:

$$v_m : v_a : u = 1 : 1.128 : 1.224$$

5. 分子平动能的分布

三维空间

$$\frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) E^{\frac{1}{2}} dE$$

二维空间

$$\frac{dN_E}{N} = \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE$$

能量大于某一定 E 值(即 E 介于 $E_1 \rightarrow \infty$) 的分子占总分子中的分数为

$$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = \int_{E_1}^{\infty} \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$$

6. 气体分子在重力场中的分布——Boltzmann(玻耳兹曼)公式

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \text{ 或 } P = P_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

7. van der Waals 方程式

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

8. 压缩因子

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

复习题解答

1. 两种不同的理想气体, 如果它们的平均平动能相同, 密度也相同, 则它们的压力是否相同?

为什么?

解:由理想气体状态方程式 $pV=nRT$, $pV=\frac{\rho V}{M}RT$, 两边同除以 V , 则得 $p=\frac{\rho RT}{M}$ 。因为气体分子的平均平动能仅与温度有关, 则平均平动能相同, 温度相同, 又因为密度也相同, 根据理想气体状态方程式所以压力只与 M 有关。

所以在温度相同, 密度也相同的条件下, 压力与 M 有关, 与 M 成反比。

2. 在两个体积相等、密封、绝热的容器中, 装有压力相等的某理想气体, 试问这两个容器中温度是否相等?

解:由理想气体状态方程式 $pV=nRT$, 因为体积相等, 压力相等, 所以温度与理想气体的物质的量有关。

3. Dalton 分压定律能否用于实际气体? 为什么?

解:根据气体分子运动理论导出的基本方程式为: $pV=\frac{1}{3}mNu^2$, p 是 N 个分子与器壁碰撞后所产生的总效应, 它具有统计平均的意义, 平均压力是一个宏观可测的物理量, 所以适用于实际气体。

4. 在 273 K 时, 有三种气体, H_2 , O_2 和 CO_2 , 试判别哪种气体的根均方速率最大? 哪种气体的最概然速率最小?

解:根均方程率 $u=\sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ 或 $u=\sqrt{\frac{3RT}{M}}$; 最概然速率 $v_m=\sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ 或 $v_m=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$ 。推知根均方速率、最概然速率都与质量的平方根成反比。

所以, H_2 的根均方速率最大; CO_2 的最概然速率最小。

5. 最概然速率、根均方速度和数学平均速率, 三者的大小关系如何? 各有什么用处?

解:

三种速率之比

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

在三者中, 最概然速率最小, 根均方速度最大, 数学平均速率居中。

最概然速率, 表示具有这种速率的分子所占的分数最大。

根均方速率, 是一个统计平均值, 与各个分子的速率有关, 又不等于单个分子的速率。

数学平均速率, 表示所有分子速率的数学平均值。

6. 气体在重力场中分布的情况如何? 用什么公式可以计算地球上某一高度的压力? 这样的压力差能否用来发电?

解:在重力场中, 气体分子受到两种相反的作用影响: 无规则的热运动和重力的作用。达到平衡时, 气体分子在空间中均匀分布, 密度随高度的增加而减少。

假定温度不变, 则 $p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$, 虽然存在压力差, 但是由于重力场的原因, 在实际生活中, 我们不能用来发电。

7. 在一个密闭容器内有一定量的气体, 若升高温度, 气体分子的动能和碰撞次数增加, 那分子的平均自由程将如何改变?

解:

$$\text{平均自由程}(l) \quad l = \frac{v_a}{z}$$

由于移动着的分子在单位时间内与其他分子相碰的次数 z' 可以用含 v_a 的式子来表示, 以分子平均以 90° 的角度互相碰撞为例, 推导出 $\tau = \frac{v_a}{z} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$, 所以分子的平均自由程与温度无关。

8. 什么是分子碰撞的有效截面积? 如何计算分子的互碰频率?

解:运动着的分子, 其运动方向与纸面垂直, 以有效直径 d 为半径作虚线圆, 这个圆面积称为分子碰

撞的有效截面积。

单位时间、单位体积中分子平均相撞的总次数 z 应为 $z = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} n_A n_B$

9. 什么是气体的隙流? 研究气体隙流有何用处?

解: 气体分子通过小孔向外流出, 称为隙流。研究气体隙流可以用来求气体的摩尔质量, 也可以用来分离摩尔质量不同的气体混合物。

10. van der Waals 对实际气体作了哪两项校正? 如果把实际气体看作刚球, 则其状态方程的形式应该如何?

解: van der Waals 对实际气体的体积和压力进行了修正, van der Waals 方程式, 即 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

11. 在同温、同压下, 某实际气体的摩尔体积大于理想气体的摩尔体积, 则该气体的压缩因子 Z 是大于 1 还是小于 1?

解: 同温、同压下, 实际气体的摩尔体积大于理想气体的摩尔体积, 则该气体的压缩因子 $Z > 1$, 表示实际气体不易压缩。

12. 压缩因子图的基本原理建立在什么原理的基础上? 如果有两种性质不同的实际气体, 其压力、摩尔体积和温度是否可能都相同? 其压缩因子是否相同? 为什么?

解: 压缩因子图来源于实验数据, 是一个在允许误差内的近似图, 表示实际气体偏离理想行为的程度。

假设两种性质不同的实际气体具有相同的 V_m 和 T , 但是由于性质不同, 它们分别的 a 、 b 值不同, 因而它们的 p 值不同, 所以说两种性质不同的实际气体, p 、 V_m 和 T 值不可能同时相同。

因为 $Z = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{\pi\beta}{\tau}$, 已证明 van der Waals 气体的 $\frac{p_c V_{m,c}}{RT_c}$ 接近一个常数, 所以 π 、 β 、 τ 值相同, 则它们的压缩因子相同, 否则, 压缩因子不同。

习题精解

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

解: (1) 按理想气体方程

$$pV = nRT, \text{ 则 } pV = \frac{\rho \cdot V}{M} RT$$

$$\begin{aligned} \text{整理方程后, 得 } M &= \frac{\rho \cdot R \cdot T}{p} = \left(\frac{1.293}{101.325 \times 10^3} \times 8.314 \times 273.15 \right) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 28.98 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 根据理想气体方程, 设放出氮气前的压强为 p_1 , 放出氮气后的压强为 p_2 , 则

$$\begin{aligned} (p_1 - p_2)V &= (n_1 - n_2)RT \\ V &= \frac{(n_1 - n_2)RT}{p_1 - p_2} \\ n_1 - n_2 &= \frac{100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 160 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{RT} \end{aligned}$$

所以,

$$V = \frac{(n_1 - n_2)RT}{p_1 - p_2} = \left[\frac{100 \times 10^3 \times 160 \times 10^{-3}}{(538 - 132) \times 10^3} \right] \text{ m}^3 = 39.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

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

解: 开始时, 两个烧瓶的气体压力设为 p_1 , 浸入油浴后, 两个烧瓶内气体压力仍然相等, 设为 p_2 , 并且两个烧瓶内氮气的总物质的量保持不变, 所以,

$$n = \frac{2p_1V}{RT_1} = \frac{p_2V}{RT_1} + \frac{p_2V}{RT_2}$$

$$p_2 = \frac{2p_1T_2}{T_1 + T_2} = \left(\frac{2 \times 50 \times 400}{300 + 400} \right) \text{ kPa} = 57.14 \text{ kPa}$$

设 400 K 时烧瓶中氮气的物质的量为 n_1 , 400 K 时烧瓶中氮气的物质的量为 n_2 。

$$n_1 + n_2 = 0.7 \text{ mol}$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{400}{300}$$

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

3. 在 293 K 和 100 kPa 时, 将 He(g) 充入体积为 1 dm³ 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: 根据理想气体方程 $pV = nRT$, 则得 $V = \frac{nRT}{p}$

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

升空后的体积是原来体积的 2.8 倍

4. 有 2.0 dm³ 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 O₂(g) 和 N₂(g) 的体积分数分别为 0.21 和 0.79, 试求

(1) H₂O(g), O₂(g), N₂(g) 的分体积;

(2) O₂(g), N₂(g) 在潮湿空气中的分压力。

解: (1) 根据 Dalton 分压定律

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

根据 Amagat 分体积定律

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

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

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

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

(2) 根据 Dalton 分压定律

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

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

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

5. 3.45 g H₂(g) 放在 10 dm³ 的密闭容器中, 从 273 K 加热到 373 K, 问需提供多少能量? H₂(g) 的根均方速率是原来的多少倍? 已知 H₂(g) 的摩尔等容热容 $C_{V,m} = 2.5R$ 。

解: 已知 H₂(g) 的摩尔等容热容 $C_{V,m} = 2.5R$, 又已知 H₂ 在密闭容器中加热, 因此

$$E = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[\frac{3.45}{2.016} \times 2.5 \times 8.3145 \times (373 - 273) \right] \text{ J} = 3.56 \text{ kJ}$$

由根均方速率公式

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\frac{u(373 \text{ K})}{u(273 \text{ K})} = \sqrt{\frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}}} = 1.17$$

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: 293 K 时

$$\text{平均速率} \quad v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 293}{3.14 \times 2.016 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.75 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{根均方速率} \quad u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 293}{2.016 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.90 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{最概然速率} \quad v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 293}{2.016 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.55 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

同理可得 373 K 时 $v_a = 1.98 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $u = 2.15 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $v_m = 1.75 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

7. 计算分子动能大于 10 kJ 的分子在总分子中所占的比例。

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

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

298 K 时, 没有动能大于 10 kJ 的分子。

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) 由题中可知每一个分子的能量为 $2.0 \times 10^{-21} \text{ J}$

$$\bar{E}_{t,m} = L\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}RT$$

所以,

$$T = \frac{2}{3} \frac{L\bar{\epsilon}}{R} = \frac{2}{3} \times \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \times 2.0 \times 10^{-21}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \right) \text{ K} = 96.57 \text{ K}$$

(2) 将 $\pi = 3.14$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 96.57 \text{ K}$, $E = 2.0 \times 10^{-21} \text{ J}$, $dE = (2.02 - 1.98) \times 10^{-21} \text{ J}$ 代入下式:

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

$$\frac{dN_E}{N} = 9.25 \times 10^{-3}$$

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 $dv_m = 0.1v_m$) 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: 速率在 $v \rightarrow v + dv$ 间的分子占总分子数的比例为

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

最概然速率

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, dv_m = 0.1v_m$$

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \frac{2kT}{m} \exp\left[-\frac{m(2kT/m)}{2kT}\right] \times 0.1 \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{0.4e^{-1}}{\sqrt{\pi}} = 0.08$$

10. 在 293 K 和 100 kPa 时, $\text{N}_2(\text{g})$ 分子的有效直径约为 0.3 nm, 试求

(1) $\text{N}_2(\text{g})$ 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 m^3 的体积内, 分子的互碰频率。

解: (1) 平均自由程:

$$i = \frac{v_{\text{h}}}{z} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$$

单位体积分子数

$$n = \frac{L}{V_{\text{m}}} = \frac{Lp}{RT} = \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \times 100 \times 10^3}{8.3145 \times 293} \right) \text{ m}^{-3} = 2.472 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

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

$$\begin{aligned} (2) z' &= \sqrt{2} \pi d^2 n v_{\text{h}} = \sqrt{2} \pi d^2 n \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \\ &= \sqrt{2} \times \left[3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times 2.472 \times 10^{25} \times \sqrt{\frac{8 \times 8.3145 \times 293}{3.14 \times 28.014 \times 10^{-3}}} \right] \text{ s}^{-1} \\ &= 4.65 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) z &= 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \\ &= \left[2 \times (2.472 \times 10^{25})^2 \times 3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times \sqrt{\frac{8.3145 \times 293}{3.14 \times 28.014 \times 10^{-3}}} \right] \text{ s}^{-1} \\ &= 5.74 \times 10^{31} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

11. 在一个容积为 0.5 m^3 的钢瓶内, 放有 16 kg 温度为 500 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) 由 van der Waals 方程。已知 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的常数 $a = 0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ 。

$$b = 0.427 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, M(\text{CH}_4) = 16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解: (1) 用理想气体状态方程计算, $n = \frac{m}{M} = \frac{16 \times 10^3 \text{ g}}{16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1000 \text{ mol}$

$$p = \frac{nRT}{V} = \left(\frac{1000 \times 8.3145 \times 500}{0.5} \right) \text{ Pa} = 8.31 \times 10^6 \text{ Pa}$$

(2) 由 van der Waals 方程计算

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} = \left(\frac{1000 \times 8.3145 \times 500}{0.5 - 1000 \times 0.427 \times 10^{-1}} - \frac{1000^2 \times 0.228}{0.5^2} \right) \text{ Pa} = 8.18 \times 10^6 \text{ Pa}$$

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

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

(2) 313 K 时, 在容积为 0.005 m^3 的容器内含有 $0.1 \text{ kg CO}_2(\text{g})$, 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) $a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} = \left(\frac{27 \times 8.3145^2 \times 304.3^2}{64 \times 73.8 \times 10^5} \right) \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} = 0.3659 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$

$$b = \frac{RT_c}{8 p_c} = \left(\frac{8.3145 \times 304.3}{8 \times 73.8 \times 10^5} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.429 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 根据 van der Waals 方程

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

$$V_{\text{m}} = \frac{0.005 \text{ m}^3}{100 \text{ g} / (44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 2.20 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p = \frac{RT}{V_{\text{m}} - b} - \frac{a}{V_{\text{m}}^2} = \left[\frac{8.3145 \times 313}{2.20 \times 10^{-3} - 0.429 \times 10^{-4}} - \frac{0.3659}{(2.20 \times 10^{-3})^2} \right] \text{ Pa} = 1.13 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$(3) p = \frac{RT}{V_m} = \left(\frac{8.3145 \times 313}{2.20 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 1.18 \times 10^6 \text{ Pa}$$

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) 理想气体状态方程为

$$\begin{aligned} pV &= nRT \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= \frac{nR}{p} \\ \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

所以热膨胀系数与温度成反比, 与体积无关。

(2) 设气体为 van der Waals 气体, 则将 van der Waals 方程

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \frac{nR}{V-nb} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3} \end{aligned}$$

因为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

所以

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= -\frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T} = -\frac{\frac{nR}{V-nb}}{-\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}} = \frac{RV^3(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2} \\ \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{RV^2(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2} \end{aligned}$$

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?

解: (1) 因为

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c}$$

$$a(\text{NO}) = \left(\frac{27}{64} \times \frac{8.3145^2 \times 177^2}{64.7 \times 10^5} \right) \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} = 0.1412 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$a(\text{CCl}_4) = \left(\frac{27}{64} \times \frac{8.3145^2 \times 550^2}{45.5 \times 10^5} \right) \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} = 1.939 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

所以 $\text{NO}(\text{g})$ 的 van der Waals 常数 a 较小。

$$(2) \text{ 由于 } b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

$$\text{同理 } \frac{b_{\text{NO}}}{b_{\text{CCl}_4}} = \frac{T_{c(\text{NO})} \times p_{c(\text{CCl}_4)}}{T_{c(\text{CCl}_4)} \times p_{c(\text{NO})}} = \frac{177 \text{ K} \times 45.5 \times 10^5 \text{ Pa}}{550 \text{ K} \times 64.7 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.23$$

则 $\text{CCl}_4(\text{g})$ 的 van der Waals 常数 b 较大。

(3) 因为 $V_{m,c} = 3b$, 所以 $\text{CCl}_4(\text{g})$ 的临界体积较大。

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

由于 $\text{NO}(\text{g})$ 的 a, b 值都小于 $\text{CCl}_4(\text{g})$,

所以 $\text{NO}(\text{g})$ 的 van der Waals 方程中的校正项要小于 CCl_4

因此 $\text{NO}(\text{g})$ 更接近于理想气体。

15. 273 K 和 100 kPa 时, 有 1 mol 某实际气体符合 Virial 型状态方程, $pV = A + Bp + Cp^2$, 已知第二 Virial 系数 $B = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求该气体在这时所占的体积。

解: 由于气体符合 Virial 型状态方程 $pV = RT + Bp + Cp^2$, 利用前两项求解,

则 $pV = RT + Bp$

$$V = \frac{RT}{p} + B = \left(\frac{8.314 \times 273}{100 \times 10^3} + 2 \times 10^{-5} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0227 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

16. 373 K 时, 1.0 kg $\text{CO}_2(\text{g})$ 的压力为 $5.07 \times 10^3 \text{ kPa}$, 试用下述两种方法计算其体积。

(1) 用理想气体状态方程式;

(2) 用压缩因子图。

解: (1) 利用理想气体状态方程 $pV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{p} = \left[\frac{(1000/44) \times 8.314 \times 373}{5.07 \times 10^3 \times 10^3} \right] \text{ m}^3 = 0.0139 \text{ m}^3$$

(2) 由表可查 $\text{CO}_2(\text{g})$ 临界温度, 临界压力分别为:

$$T_c = 304.3 \text{ K}, p_c = 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}$$

对比压力

$$\pi = \frac{p}{p_c} = \frac{5.07 \times 10^6}{73.8 \times 10^5} = 0.687$$

对比温度

$$\tau = \frac{T}{T_c} = \frac{373}{304.3} = 1.226$$

根据压缩因子图得 $Z = 0.88$

又因为 $pV_m = ZRT$

$$V = Z \frac{nRT}{p} = \left[0.88 \times \frac{(1000/44) \times 8.314 \times 373}{5.07 \times 10^3 \times 10^3} \right] \text{ m}^3 = 0.0125 \text{ m}^3$$

17. 在 273 K 时, 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 的体积为 $7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3$, 试用下述几种方法计算其压力, 并比较所得数值的大小。

(1) 用理想气体状态方程式;

(2) 用 van der Waals 气体状态方程式;

(3) 用压缩因子图(实测值为 $4.05 \times 10^4 \text{ kPa}$)。

解: (1) 由理想气体状态方程得,

$$p = \frac{RT}{V_m} = \left(\frac{8.314 \times 273}{7.03 \times 10^{-5}} \right) \text{ Pa} = 3.23 \times 10^7 \text{ Pa}$$

(2) 根据 van der Waals 气体状态方程 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

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

因为

$\text{N}_2(\text{g})$ 的 van der Waals 常数 $a = 0.1368 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.386 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left[\frac{8.314 \times 273}{7.03 \times 10^{-5} - 0.386 \times 10^{-4}} - \frac{0.1368}{(7.03 \times 10^{-5})^2} \right] \text{ Pa} = 4.39 \times 10^7 \text{ Pa}$$

(3) 查表得 $\text{N}_2(\text{g})$ 的临界温度和临界压力为 $T_c = 126.1 \text{ K}$, $p_c = 3.39 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。

$$\text{对比温度} \quad \tau = \frac{T}{T_c} = \frac{273}{126.1} = 2.165$$

$$\text{对比压力} \quad \pi = \frac{p}{p_c} = \frac{p}{3.39 \times 10^6}$$

$$\text{而} \quad p = 3.39 \times 10^6 \text{ Pa} \times \pi$$

$$\text{所以} \quad Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{3.39 \times 10^6 \text{ Pa} \times \pi V_m}{RT} = \frac{3.39 \times 10^6 \times 7.03 \times 10^{-5} \pi}{8.3145 \times 273} = 0.105\pi$$

$$\text{N}_2(\text{g}) \text{ 的压力 } p = 3.39 \times 10^6 \text{ Pa} \times \pi = 3.39 \times 10^6 \text{ Pa} \times 12.5 = 4.24 \times 10^7 \text{ Pa}$$

三种方法中压缩因子图的结果与实验结果最接近。

18. 348 K 时, 0.3 kg $\text{NH}_3(\text{g})$ 的压力为 $1.61 \times 10^3 \text{ kPa}$, 试用下述两种方法计算其体积。试比较哪种方法计算出来的体积与实测值更接近(已知实测值为 28.5 dm^3)。已知在该条件下 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的临界参数为: $T_c = 405.6 \text{ K}$, $p_c = 1.13 \times 10^4 \text{ kPa}$; van der Waals 气体常数: $a = 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 用 van der Waals 气体状态方程式;

(2) 用压缩因子图。

解: (1) 根据 van der Waals 状态方程 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

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

将各数据代入, 得,

$$V_m^3 - 1.8 \times 10^{-3} V_m^2 + 0.26 \times 10^{-6} V_m - 0.96 \times 10^{-11} = 0$$

$$V_m = 1.65 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}。$$

$$(2) \text{ 对比压力} \quad \pi = \frac{p}{p_c} = \frac{1.61 \times 10^6}{1.13 \times 10^7} = 0.142$$

$$\text{对比温度} \quad \tau = \frac{T}{T_c} = \frac{348}{405.6} = 0.86$$

由对比压力及对比温度在压缩因子图上查得 $Z \approx 0.92$, 所以

$$V_m = \frac{ZRT}{p} = \left(\frac{0.92 \times 8.3145 \times 348}{1.61 \times 10^6}\right) \text{ m}^3 = 1.65 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\text{实测摩尔体积} \quad V_m(\text{实测}) = \left(\frac{28.5 \times 10^{-3}}{300/17}\right) \text{ m}^3 = 1.62 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

19. 在 Bessemer(柏塞麦)燃烧中充以含碳量为 3% 的铁 10 000 kg。

(1) 若使所有的碳完全燃烧, 计算要通入 27 °C、100 kPa 的空气的体积。假定 1/5 的碳燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$, 4/5 的碳燃烧生成 $\text{CO}(\text{g})$;

(2) 求炉内放出各气体的分压力。

解: (1) 燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$, 所需 $\text{O}_2(\text{g})$ 的物质的量

$$n_1 = \left[\frac{10\,000 \times 3\% \times \frac{1}{5}}{12 \times 10^{-3}} \right] \text{ mol} = 5\,000 \text{ mol}$$

燃烧生成 $\text{CO}(\text{g})$, $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}(\text{g})$, 所需 $\text{O}_2(\text{g})$ 的物质的量

$$n_2 = \frac{1}{2} \times \left[\frac{10\,000 \times 3\% \times \frac{4}{5}}{12 \times 10^{-3}} \right] \text{ mol} = 10\,000 \text{ mol}$$

如果要使所有的碳完全燃烧, 所需氧气的物质的量为:

$$n = n_1 + n_2 = 15\,000 \text{ mol}$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{nRT}{p} = \left(\frac{15\,000 \times 8.314\,5 \times 300}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 374.15 \text{ m}^3$$

所需空气的体积为: $V = \frac{V(\text{O}_2)}{x(\text{O}_2)} = \frac{374.15 \text{ m}^3}{0.21} = 1.782 \times 10^3 \text{ m}^3$

$$(2) x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{总}}} = \frac{20 \times 10^3 \text{ mol}}{81.4 \times 10^3 \text{ mol}} = 0.25$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{总}}} = \frac{5 \times 10^3 \text{ mol}}{81.4 \times 10^3 \text{ mol}} = 0.06$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{总}} - n_{\text{CO}} - n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{总}}} = \frac{(81.4 - 20 - 5) \times 10^3 \text{ mol}}{81.4 \text{ mol}} = 0.69$$

$$p_{\text{CO}} = p \cdot x_{\text{CO}} = 10^5 \text{ Pa} \times 0.25 = 0.25 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{CO}_2} = p \cdot x_{\text{CO}_2} = 10^5 \text{ Pa} \times 0.06 = 0.06 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{N}_2} = p \cdot x_{\text{N}_2} = 10^5 \text{ Pa} \times 0.69 = 0.69 \times 10^5 \text{ Pa}.$$

20. 制硫酸时需制备 $\text{SO}_2(\text{g})$ 。在一定的操作情况下,每炉每小时加入硫 30 kg,通入过量的空气(使硫燃烧完全),所产出的气体混合物中含氧的摩尔分数为 0.10,试问每小时要通入 20 °C, 100 kPa 的空气的体积?

解:因为通入的空气与放出的气体总的物质的量不变,通入的空气中的含氧的摩尔分数为 0.21,出来的气体含氧的摩尔分数为 0.1,所以燃烧消耗的氧气的摩尔分数为 0.11。

所以
$$n(\text{总}) = \frac{n(\text{O}_2)}{0.11} = \frac{935.45 \text{ mol}}{0.11} = 8\,504.10 \text{ mol}$$

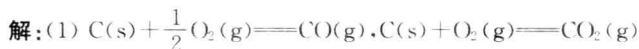
$$V = \frac{nRT}{p} = \left(\frac{8\,504.10 \times 8.314\,5 \times 293}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 207.17 \text{ m}^3$$

21. 发生炉煤气(producer gas)系以干空气通过红热的焦炭而获得。设若有 92% 的氧变为 $\text{CO}(\text{g})$,其余的氧变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。

(1) 在同温同压下,试求每通过一单位体积的空气可产生发生炉煤气的体积;

(2) 求所得气体中 $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{Ar}(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 的摩尔分数;(空气中各气体的摩尔分数为: $x_{\text{O}_2} = 0.21$, $x_{\text{N}_2} = 0.78$, $x_{\text{Ar}} = 0.009\,4$, $x_{\text{CO}_2} = 0.000\,3$)

(3) 每燃烧 1 kg 的碳,计算可得 20 °C, 100 kPa 下的发生炉煤气的体积。



$$V = V(\text{CO}) + V(\text{CO}_2) + V(\text{N}_2) + V(\text{Ar}) = [0.386 + (0.017 + 0.000\,3) + 0.78 + 0.009\,4]V = 1.193V$$

(2) 因为温度和压力都没有改变,

$$x(\text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{V} = \frac{0.78}{1.193} = 0.654$$

$$x(\text{Ar}) = \frac{V(\text{Ar})}{V} = \frac{0.009\,4}{1.193} = 0.008$$

$$x(\text{CO}) = \frac{V(\text{CO})}{V} = \frac{0.386}{1.193} = 0.324$$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V} = \frac{0.017 + 0.000\,3}{1.193} = 0.014$$

(3) 燃烧 1 kg $\text{C}(\text{s})$ 得到 $\text{CO}(\text{g})$ 与 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的总体积为

$$V(\text{CO} + \text{CO}_2) = \frac{nRT}{p} = \left(\frac{1\,000}{12} \times \frac{8.314\,5 \times 293}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 2.03 \text{ m}^3$$

$\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 在发生炉煤气体积中的比例为

$$\frac{0.386+0.017}{1.193}=0.338$$

所以燃烧 1 kg 炭得到发生炉煤气的体积

$$V=\frac{V(\text{CO}+\text{CO}_2)}{0.338}=\frac{2.03}{0.338}\text{ m}^3=6.00\text{ m}^3$$

22. 在压力 100 kPa 时,当温度为 1 572 °C 时锑蒸气的密度是同温同压下空气密度的 12.43 倍,在温度为 1 640 °C 时,密度为同温同压下空气的 11.25 倍。

(1) 用上述数据分别求出每一式量(1 formula weight,即 1 mol Sb)所能产生的蒸气的物质的量。

(2) 假定锑蒸气中仅有 Sb_2 和 Sb_4 两种分子,试求各温度下,两种蒸气的摩尔分数。

解:(1) 根据气体状态方程 $pV=nPT$ 则得 $\rho=\frac{pM}{T}$

同温同压条件下, $\frac{\rho_{\text{Sb}_i}}{\rho_{\text{air}}}=\frac{M_{\text{Sb}_i}}{M_{\text{air}}}$

$$1\,572\text{ °C 条件下}, M'_{\text{Sb}_i}=\frac{\rho_{\text{Sb}_i}}{\rho_{\text{air}}}\cdot M_{\text{air}}=12.43\times 29\times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}=360.47\times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{Sb}_i}\cdot M_{\text{Sb}_i}=n'_{\text{Sb}_i}\cdot M'_{\text{Sb}_i}$$

$$1\text{ mol}\times 121.8\times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}=n'_{\text{Sb}_i}\times 360.47\times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$n'_{\text{Sb}_i}=0.34\text{ mol}$$

$$\text{同理, 在 } 1\,640\text{ °C 时 } M'_{\text{Sb}_i}=11.25\times 29\times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}=326.25\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$n'_{\text{Sb}_i}=0.37\text{ mol.}$$

(2) 在 1 572 °C 条件下,

$$M_{\text{Sb}_2}\cdot x+M_{\text{Sb}_4}\cdot (1-x)=360.47$$

$$243.6x+487.2(1-x)=360.47$$

$$x=0.52$$

同理,在 1 640 °C 下,

$$M_{\text{Sb}_2}\cdot x+M_{\text{Sb}_4}(1-x)=M$$

$$2\times 121.8\cdot x+4\times 121.8\times (1-x)=326.25$$

$$x=0.66$$

所以,蒸气 Sb_2 的摩尔分数为 0.66,蒸气 Sb_4 的摩尔分数为 0.34。

23. 设在一垂直的柱体中充满理想气体,当高度为 0 和 h 时,气体的压力分别为 p_0 和 p ,试根据理想气体定律以及流体静力学原理(hydrostatic principle),即:任一密度为 $\bar{m}$ 的流体,当高度增加 dh 时,其压力的减小值 $-dp$ 等于单位横截面上该流体的重量(以力的单位表示之)。

(1) 试证明对于理想气体,其表示式与 Boltzmann 公式相同;

(2) 求高于海平面 2 000 m 处的气压,假定在海平面的压力为 100 kPa,且把空气看作是摩尔质量为 29.0 g/mol 的单一物种。

解:(1) 高度为 h 时,气体的压力为 p ,

$$-dp=\bar{m}g\,dh \quad (1)$$

由理想气体方程得,

$$\bar{m}=\frac{pM}{RT} \quad (2)$$

式②代入式①,得

$$-\frac{dp}{p}=\frac{Mg}{RT}dh$$

$$-\int_{p_0}^p \frac{dp}{p}=\int_0^h \frac{Mg}{RT}dh$$