

高等院校教材同步辅导及考研复习用书

丛书主编 马德高

spark® 星火·燎原

本册主编 史雅慧 刘 艳

物理化学 辅导及习题精解

(南京大学·第五版)

上下册合订

联系考研，渗透精讲历年考研真题

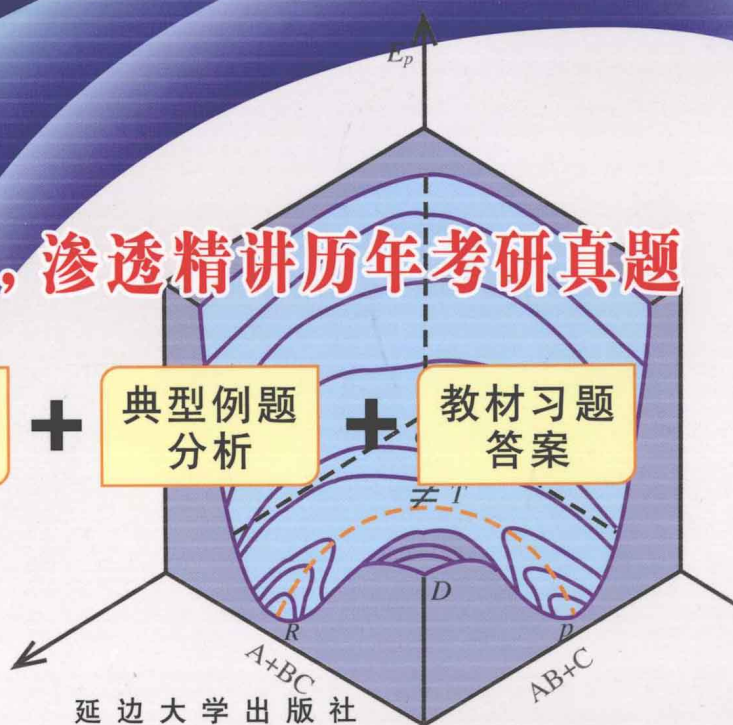
知识内容
小结

+

典型例题
分析

+

教材习题
答案



延边大学出版社

丛书主编 马德高

物理化学 辅导及习题精解

(南京大学·第五版)

本册主编 史雅慧
副主编 易春良 杨 曦
李灿灿

延边大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学辅导及习题精解：南京大学第5版 / 马德高主编. — 延吉：延边大学出版社，2011.7

ISBN 978-7-5634-1785-8

I. ①物… II. ①马… III. ①物理化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 136203 号

物理化学辅导及习题精解

主编：马德高

责任编辑：何 方

出版发行：延边大学出版社

社址：吉林省延吉市公园路 977 号

邮编：133002

网址：<http://www.ydcbs.com>

E-mail：ydcbs@ydcbs.com

电话：0433-2732435

传真：0433-2732434

印刷：淄博恒业印务有限公司

开本：880×1230 1/32

印张：17 字数：430 千字

版次：2011 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

ISBN 978-7-5634-1785-8

定价：21.80 元

前言

《物理化学》是化工专业最重要的一门基础课之一,也是报考专业硕士研究生的专业考试科目。傅献彩等主编的《物理化学》(第五版)是一套深受读者欢迎并多次获奖的优秀教材,被全国许多院校采用,也是许多学校硕士研究生入学考试的指定教材。为帮助、指导广大读者学好这门课程,我们编写了这本与傅献彩等主编的《物理化学》(第五版)完全配套的《物理化学辅导及习题精解》,以帮助加深对基本概念的理解,加强对基本解题方法与技巧的掌握,进而提高学习能力和应试水平。

本书共分十四章。章节的划分与教材一致。每章包括五大部分内容:

一、知识结构及内容小结:先用网络结构图的形式揭示出本章知识点之间的有机联系,以便于学生从总体上系统地掌握本章知识体系和核心内容;然后简要对每节涉及的基本概念和基本公式进行了系统的梳理,并指出理解与应用基本概念、公式时需注意的问题以及各类考试中经常考查的重要知识点。

二、经典例题解析:精选部分反映各章基本知识点和基本方法的典型例题——其中部分例题选自名校考研真题,给出了详细解答,以提高读者的综合解题能力。

三、历年考研真题评析:精选全国众多知名高校的研究生入学考试真题,做了精心深入的解答。

四、教材习题全解:对教材里该章节全部习题作详细解答,与市面上习题答案不全的某些参考书有很大的不同。在解题过程中,对部分有代表性的习题,设置了“思路探索”以引导读者尽快找到解决问题的思路和方法;安排有“方法点击”来帮助读者归纳解决问题的关键、技巧与规律。有的习题还给出了一题多解,以培养读者的分析能力和发散思维能力。

全书内容编写系统、新颖、清晰、独到,充分体现了如下三大特色:

一、知识梳理清晰、简洁:直观、形象的图表总结,精炼、准确的考点提炼,权威、独到的方法归纳,将教材内容抽丝剥茧、层层展开,呈现给读者简明扼要、层次分明的知识结构,便于读者快速复习、高效掌握,形成稳固、扎实的知识网,为提高解题能力和思维水平夯实基础。

二、能力提升迅速、持续:所有重点、难点、考点,统统归纳为一个个在考试中可能出现的基本题型,然后针对每一个基本题型,举出丰富的精选例题、考研例题,举一反三、深入讲解,真正将知识掌握和解题能力提升高效结合、浑然一体,一举完成。

三、联系考研密切、实用:本书既是一本教材同步辅导,也是一本考研复习用书,书中处处联系考研:例题中有考研试题,同步自测中也有考研试题,更不用说讲解中处处渗透考研经常考到的考点、重点等,为的就是让同学们同步完成考研备考,达到考研要求的水平。

本书在编写的过程中参考了多本同类书籍,吸收了不少养分,在此向这些书籍的编著者表示感谢。由于我们水平有限,书中疏漏与不妥之处,在所难免,敬请广大读者提出宝贵意见,以便再版时更正、改进。

编者

目 录

第 1 章 气体	(1)
本章知识结构及内容小结	(1)
经典例题解析	(5)
历年考研真题评析	(12)
本章教材习题全解	(13)
复习题参考答案	(31)
第 2 章 热力学第一定律	(35)
本章知识结构及内容小结	(35)
经典例题解析	(40)
历年考研真题评析	(47)
本章教材习题全解	(50)
复习题参考答案	(73)
第 3 章 热力学第二定律	(80)
本章知识结构及内容小结	(80)
经典例题解析	(84)
历年考研真题评析	(92)
本章教材习题全解	(95)
复习题参考答案	(115)
第 4 章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用	(120)
本章知识结构及内容小结	(120)
经典例题解析	(125)
历年考研真题评析	(132)
本章教材习题全解	(134)
复习题参考答案	(151)
第 5 章 相平衡	(154)
本章知识结构及内容小结	(154)

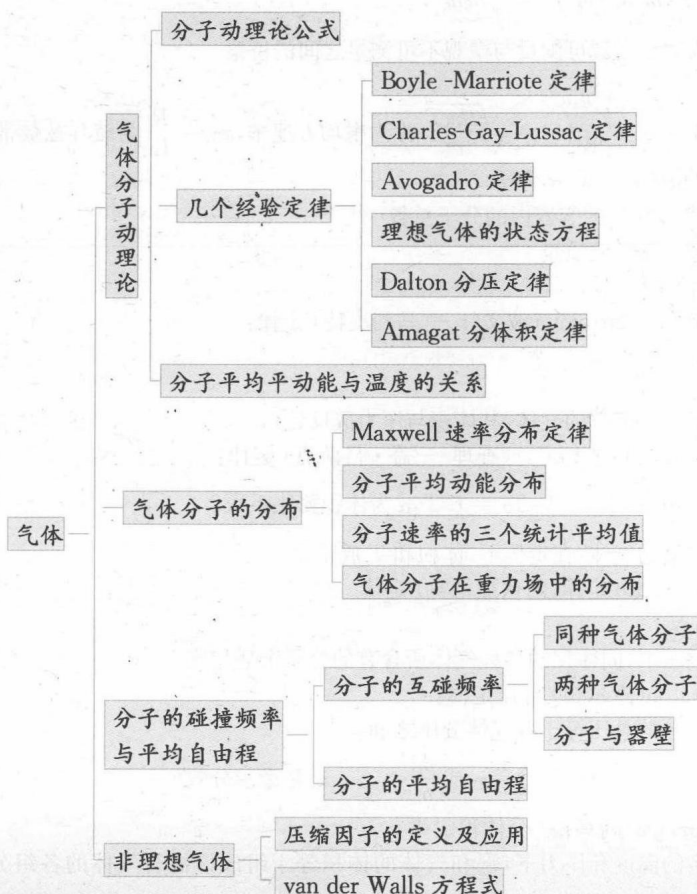
经典例题解析	(165)
历年考研真题评析	(172)
本章教材习题全解	(175)
复习题参考答案	(194)
第 6 章 化学平衡	(198)
本章知识结构及内容小结	(198)
经典例题解析	(201)
历年考研真题评析	(209)
本章教材习题全解	(212)
复习题参考答案	(236)
第 7 章 统计热力学基础	(239)
本章知识结构及内容小结	(239)
经典例题解析	(242)
历年考研真题评析	(248)
本章教材习题全解	(250)
复习题参考答案	(271)
第 8 章 电解质溶液	(276)
本章知识结构及内容小结	(276)
经典例题解析	(279)
历年考研真题评析	(285)
本章教材习题全解	(286)
复习题参考答案	(307)
第 9 章 可逆电池的电动势及其应用	(310)
本章知识结构及内容小结	(310)
经典例题解析	(312)
历年考研真题评析	(319)
本章教材习题全解	(321)
复习题参考答案	(354)
第 10 章 电解与极化作用	(358)
本章知识结构及内容小结	(358)

经典例题解析	(361)
历年考研真题评析	(366)
本章教材习题全解	(368)
复习题参考答案	(382)
第 11 章 化学动力学基础(一)	(385)
本章知识结构及内容小结	(385)
经典例题解析	(390)
历年考研真题评析	(397)
本章教材习题全解	(400)
复习题参考答案	(429)
第 12 章 化学动力学基础(二)	(433)
本章知识结构及内容小结	(433)
经典例题解析	(437)
历年考研真题评析	(444)
本章教材习题全解	(446)
复习题参考答案	(466)
第 13 章 表面物理化学	(472)
本章知识结构及内容小结	(472)
经典例题解析	(475)
历年考研真题评析	(480)
本章教材习题全解	(482)
复习题参考答案	(494)
第 14 章 胶体分散系统和大分子溶液	(499)
本章知识结构及内容小结	(499)
经典例题解析	(502)
历年考研真题评析	(506)
本章教材习题全解	(507)
复习题参考答案	(518)
期末测试题及参考答案(两套)	(522)

第 1 章 | 气 体

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】



【本章内容小结】

1. 理想气体状态方程式

$$pV = nRT, \text{ 或 } pV_m = RT$$

式中 p, V, T 及 n 的单位分别是 Pa, m^3 , K 及 mol.

$V_m = \frac{V}{n}$ 为气体的摩尔体积, 单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$n = \frac{m}{M}$ 为气体的物质的量

R 为摩尔气体常数, 近似为 $R = 8.314510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

此公式适用于理想气体, 对于低压气体也可近似地应用。

2. 气体分子动理论的基本公式

$$pV = \frac{1}{3} m N u^2 \text{ 或 } p = \frac{1}{3} n m u^2,$$

此式为联系宏观可测量与微观不可测量之间的桥梁

式中 $u = \sqrt{\frac{\sum_i n_i u_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ 称为根均方速率, $k_B = \frac{R}{L}$ 为玻耳兹曼常数。

n 为单位体积内的分子数

N 为体积为 V 的容器内的分子总数

m 为每个分子的质量

3. 5 个经验定律

(1) Boyle-Marroiotte(波义耳—马利奥特)定律:

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

即定温下一一定量的气体, 其体积与压力成反比

(2) Charles-Gay-Lussac(查理—盖·吕萨克)定律:

$$\bar{E}_t = \frac{1}{2} m u^2, V_t = V_0 T \alpha = C' T, \alpha \text{ 为体积膨胀系数}$$

即对定量的气体, 在定压下, 体积和 T 成正比

(3) Avogadro 定律(阿伏加德罗)定律

$$N_1 = N_2$$

同温同压下, 同体积的各种气体所含有的分子个数相同

(4) Dalton(道尔顿)分压定律:

混合气体的总压等于各气体分压之和。

$$p = p_1 + p_2 + \cdots = \sum_B p_B \text{ 或 } \frac{p_i}{p} = x_i, x_i \text{ 是摩尔分数}$$

(5) Amagat(阿马格)分体积定律

在一定的温度和压力下, 混和气体的体积等于组成该混合气体的各组分的体积之和。

$$\text{即 } V = V_1 + V_2 + \cdots = \sum_B V_B \text{ 求 } V_i = V x_i$$

4. Boltzmanw(玻耳兹曼)常数 k_B

$$pV = nRT, n = \frac{N}{L}, \text{令 } \frac{R}{L} = k_B, \text{这里 } L \text{ 是 Avogadro 常数}$$

$$pV = Nk_B T$$

5. 分子平均平动能与温度的关系

$$f(T) = \frac{1}{2} m \bar{u}^2 = \bar{E}_t$$

$$\bar{E}_t = \frac{3}{2} k_B T$$

$$E_{t,m} = \frac{3}{2} kT \text{ (数量为 1 mol 的分子)}$$

6. 理想气体状态图也称为相图

概念: 以 p, V, T 为空间坐标, 气体的某个状态可用该空间坐标的一定点来代表, 众多状态点在空间坐标系中就构成一曲面, 且满足 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$, 此曲面就称为理想气体状态图或相图。

内容: (1) p, V, T 空间坐标系

(2) 空间坐标系的每一个点代表理想气体的某一特定状态

$$(3) \text{各状态点满足 } \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

7. Maxwell 速率分布

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

$f(v) = \frac{dN_v}{v}$ 称为分布函数, 是一个与 v 及温度有关的函数, 代表分子速率介于 $v \sim v + dv$ 之间的总分子数的分数。

(2) V_m, V_a 及 u 之间的关系

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

V_m 最概然速率为 Maxwell 速率分布曲线上最高点所对应的速度

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

V_a 平均速率即所有分子速率的算术平均值

$$V_a = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \text{ 或 } V_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}$$

$$u \text{ 根均方速率: } u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \text{ 或 } u = \sqrt{\frac{3kT}{M}}$$

8. 分子平动能分布

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

$\frac{dN_E}{N}$ 为能量分布函数, 代表分子能量处于 $E \sim (E + dE)$ 之间的分子占总分子的总

致

$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = e^{\frac{E_1}{kT}}$ 为能量超过 E 的分子占总分子数的总数

$\frac{N_{E_2 \rightarrow \infty}}{N_{E_1 \rightarrow \infty}} = e^{\frac{-(E_2 - E_1)}{kT}}$ 为能量超过 E_2 与能量超过 E_1 的分子数的比值。

9. Boltzmann(玻耳兹曼公式)

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \text{ 或 } n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

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

指出了分子在重力场的分布规律: 即压力、密度、单位体积中的分子数与高度的关系。

10. 分子的碰撞频率与平均自由程

(1) 自由程 l 与平均自由程 $\bar{l}$

自由程 l : 分子的每两次连续碰撞之间所经过的路程。

平均自由程 $\bar{l}$: 自由程不断地无规则的改变, 自由程的平均值为平均自由程。

(2) 分子的碰撞次数为 z'

一个分子移动, 其他分子不动时: $z' = v_a \pi d^2 n$ 。

若均移动, 平均计算: $z' = \sqrt{2} v_a \pi d^2 n$ 。

d : 有效路径指两个分子的质心碰撞时所能达到的最短距离, 往往稍大于两分子半径之和。

(3) 分子的正碰频率:

单位时间、单位体积中分子平均相互碰撞的总次数 z :

$$\text{一种气体: } z = \frac{3}{\sqrt{3\pi}} n^2 \pi d^2 u = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$$

$$A、B \text{ 两种分子: } z = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} n_A n_B$$

(4) 分子与器壁的碰撞频率:

z'' : 单位时间与单位面积器壁的碰撞频率。

$$z'' = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

11. Graham(格拉罕姆)的隙流定律

隙流速度与其摩尔质量的平方根成反比, 即 $\frac{v'_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$

隙流: 气体分子通过小孔向外流出

12. 压缩因子 Z

在压力较高或温度较低时, 用来衡量实际气体与理想气体偏差的大小

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

说明: (1) 理想气体: $Z = 1, pV_m = RT$

(2) 实际气体: $Z > 1$, $pV_m > RT$ 。表明同温同压下, 实际气体的体积大于按理想气体方程计算结果, 即实际气体的可压缩性比理想气体小。

(3) 实际气体 $Z < 1$, 情况与 $Z > 1$ 时相反。

13. van der Waals(范德华) 方程式(范氏方程)

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

两个修正因子 a 和 b

b : 分子自身体积的修正项, 压力较大时, 分子的活动空间变小, 故分子自身的体积不能忽略。

a : 分子间引力的校正因素项, 压力较大时, 必须考虑分子间的引力, 修正为, $p_i \propto$

$$\frac{1}{V_m^2} \text{ 求 } p_i = \frac{a}{V_m^2}$$

根据范氏方程曲线的临界点曲线的极大点, 极小点和转折点, 三点的重合, 可得

$$V_{m,c} = 3b, T_c = \frac{8a}{27Rb}, p_c = \frac{a}{27b^2}$$

由此可通过 p_c, T_c 计算 a, b

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64 p_c}, p_c = \frac{a}{27b^2} \text{ (} V_{m,c} \text{ 准确度较差, 不予采用)}$$

14. van der Waals 对比状态方程式

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

这里: $\pi = \frac{p}{p_c}$ 为对比压力, $\beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}$ 为对比体积, $\tau = \frac{T}{T_c}$ 为对比温度

此时, 各物质的状态称为对比状态, 此关系式称为对比状态定律, 即相同的对比温度和对比压力之下, 就有相同的对比体积。

经典例题解析

例 1 恒温 300 K 时, 采钢瓶中装有压力为 1.80 MPa 的理想气体 B, 后从钢瓶中放出部分 B 气体, 使瓶中气体的压力变为 1.60 MPa。放出的气体在体积为 20 dm³ 的抽真空容器中压力为 0.10 MPa, 试求钢瓶的体积。

【思路探索】 假设钢瓶的体积为 V , 若 $T = 300$ K, 钢瓶压力 $p_1 = 1.80$ MPa 时气体 B 的物质的量为 n ; 放出 n_1 mol 气体 B 后, 钢瓶的压力 $p_2 = 1.60$ MPa, 剩余气体 B 的物质的量为 n_2 。

【解题过程】 由题目可知, 放出的气体 B 在 $T = 300$ K, 压力 $p_1 = 0.10$ MPa 下, 体积 $V_1 = 20$ dm³, 可根据理想气体的状态方程求出这部分气体的物质的量 n_1 , 即

$$p_1 V_1 = n_1 RT, n_1 = \frac{p_1 V_1}{RT}$$

$$n_1 = \frac{0.10 \times 10^6 \text{ Pa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 0.8018 \text{ mol}$$

设钢瓶的体积为 V , 未放气之前 B 气体的总物质的量为 n , 则放出后剩余气体的物质的量为 $n_2 = n - n_1$, 放气前压强为 $p = 1.80 \text{ MPa}$, 放气后压强 $p_2 = 1.60 \text{ MPa}$ 根据理想气体状态方程可得

$$pV = nRT$$

$$p_2 V = n_2 RT = (n - n_1) RT$$

两式相比可得

$$\frac{p}{p_2} = \frac{n}{n - n_1} \quad \text{即} \quad \frac{1.80 \text{ MPa}}{1.60 \text{ MPa}} = \frac{n}{n - 0.8018 \text{ mol}}$$

解之得 $n = 9 \times 0.8018 \text{ mol}$

则 $pV = nRT$,

$$\text{即} \quad 1.80 \times 10^3 \text{ Pa} \times V = 9 \times 0.8018 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}$$

解之得 $V = 0.01 \text{ m}^3$

所以钢瓶的体积为 0.01 m^3 。

例 2 如图 1-1 所示, 一带隔板的容器中, 两侧分别有同温同压的氢气与氮气, 二者均可视为理想气体。

H_2	3 dm ³	N_2	1 dm ³
p	T	p	T

图 1-1

(1) 保持容器内温度恒定时抽去隔板, 且隔板本身的体积可忽略不计, 试求两种气体混合后的压力。

(2) 隔板抽出前后, H_2 与 N_2 的摩尔体积是否相同。

(3) 隔板抽去后, 混合气体中 H_2 与 N_2 的分压力比以及它们的分体积各为若干?

【思路探索】 利用理想气体的状态方程 $pV = nRT$ 以及 Dalton 分压定律与 Amagat 分体积定律来解。

【解题过程】 (1) 由题意可知, H_2 和 N_2 均为理想气体, 且混合前 $V_{\text{H}_2} = 3V_{\text{N}_2}$ 同温同压的条件, 由理想气体的状态方程可知

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{N}_2}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{N}_2}} = \frac{3}{1}$$

$$\text{混合前, 气体压力为 } p_1 = \frac{n_{\text{N}_2} RT}{1 \text{ dm}^3} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{3 \text{ dm}^3}$$

$$\text{混合前, 气体总压力 } p_2 = (n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}) \times \frac{RT}{V} = \frac{4n_{\text{N}_2} RT}{4 \text{ dm}^3} = \frac{n_{\text{N}_2} RT}{1 \text{ dm}^3}$$

所以两种气体混合后压力保持不变。

(2) 由(1)可知, 混合前后两种气体的压力不变, 由理想气体的状态方程 $pV = nRT$ 则 $pV_m = RT$ 又由题意可知, 温度不变, 故摩尔体积保持不变。

(3) 由(1)可知 $\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{N}_2}} = \frac{3}{1}$ 设 H_2, N_2 的摩尔分数为 $y_{\text{H}_2}, y_{\text{N}_2}$

$$\text{则 } y_{\text{H}_2} = \frac{3}{4}, y_{\text{N}_2} = \frac{1}{4}$$

$$\text{根据 Dalton 分压定律可知 } \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{N}_2}} = \frac{y_{\text{H}_2} \cdot p}{y_{\text{N}_2} \cdot p} = \frac{3}{1}$$

根据 Amagat 分体积定律

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2} &= y_{\text{H}_2} \cdot V = \left(\frac{3}{4} \times 4\right) \text{dm}^3 = 3 \text{dm}^3 \cdot V_{\text{N}_2} = y_{\text{N}_2} \cdot V \\ &= \left(\frac{1}{4} \times 4\right) \text{dm}^3 = 1 \text{dm}^3 \end{aligned}$$

所以 H_2 与 N_2 的分压之比为 $\frac{3}{1}$, H_2 的体积为 3dm^3 , N_2 的体积为 1dm^3 。

例 3 (1) 大气是由多组分气体混合而成。若视大气为单一理想气体, 其平均摩尔质量为 $29 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算下列离地面不同高度处的大气压力为多少, 设地面大气压力为 p_0 , 温度为 20°C 。

(a) 高度为 15cm 的实验器皿顶部。

(b) 世贸大厦 411m 顶部。

(c) 喜马拉雅山顶 8844m 处, 设山顶温度为 -40°C 。

(2) 大气实为理想气体混合物, 各组分间无相互作用, 独立行事, 试分析在喜马拉雅山顶处:

(a) 何种气体最富集(即各组分气体在山顶压力与地面压力之比值何者最高)?

(b) 在山顶处大气组成为多少? 已知地面处大气组成为 $x_{\text{O}_2} = 0.208$, $x_{\text{N}_2} = 0.782$, $x_{\text{Ar}} = 0.0094$, $x_{\text{CO}_2} = 0.0003$ 。

【思路探索】 将空气看作是理想气体, 其在重力场中的分布情况根据 Boltzmann 公式 $p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 由题意可知视大气为单一理想气体, 其平均摩尔质量为 $29 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据气体分子在重力场中的分布, 则大气随高度分布符合 Boltzmann 分布公式, 则

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

当温度为 $(273 + 20) \text{K} = 293 \text{K}$ 时,

$$\begin{aligned} \frac{Mg}{RT} &= 29 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8 \text{m} \cdot \text{s}^{-2} / (8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{K}) \\ &= 1.16667 \times 10^{-4} \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

(a) 高度为 15cm 器皿顶部:

$$\begin{aligned} p &= p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) = p_0 \exp(-1.16667 \times 10^{-4} \text{m}^{-1} \times 15 \times 10^{-2} \text{m}) \\ &= 0.99998 p_0 \end{aligned}$$

(b) 世贸大厦 411m 顶部:

$$p = p_0 \exp(-1.16667 \times 10^{-4} \text{m}^{-1} \times 411 \text{m}) = 0.9532 p_0$$

(c) 喜马拉雅山顶 8844m 处, 温度取山顶与地面的平均值, 即

$$T = \frac{1}{2} [293 + (273 - 40)] \text{K} = 263 \text{K}$$

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

$$= p_0 \exp\left(-\frac{29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 8844 \text{ m}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 263 \text{ K}}\right)$$

$$= 0.3168 p_0$$

(2) 根据题意可知, 大气实际上是理想气体混合物, 各组分间无相互作用, 在重力场中各组分遵守 Boltzmann 分布公式。

各组分在山顶压力与地面压力比为 Boltzmann 因子:

$$\frac{p_B}{p_{0,B}} = \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

(a) 显然上式中 M 越小, Boltzmann 因子越大, 反之亦然。在 $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{Ar}, \text{CO}$ 中以 M_{N_2} 最小, 山顶最富集, 以 M_{CO_2} 最大, 山顶最稀薄。

(b) 在山顶处:

$$\frac{gh}{RT} = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 8844 \text{ m} / (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 263 \text{ K})$$

$$= 39.64 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{mol}$$

各组分在山顶压力计算如下:

$$p_{\text{O}_2} = p_{0,\text{O}_2} \exp\left(-\frac{M_{\text{O}_2} gh}{RT}\right)$$

$$= 0.208 p_0 \exp(-32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 39.64 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{mol})$$

$$= 0.05850 p_0$$

$$p_{\text{N}_2} = p_{0,\text{N}_2} \exp\left(-\frac{M_{\text{N}_2} gh}{RT}\right)$$

$$= 0.782 p_0 \exp(-28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 39.64 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{mol})$$

$$= 0.257 p_0$$

$$p_{\text{Ar}} = p_{0,\text{Ar}} \exp\left(-\frac{M_{\text{Ar}} gh}{RT}\right)$$

$$= 0.0094 p_0 \exp(-39.95 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 39.64 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{mol})$$

$$= 1.929 \times 10^{-3} p_0$$

$$p_{\text{CO}_2} = p_{0,\text{CO}_2} \exp\left(-\frac{M_{\text{CO}_2} gh}{RT}\right)$$

$$= 0.003 p_0 \exp(-44 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 39.64 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{mol})$$

$$= 5.244 \times 10^{-5} p_0$$

$$\text{则 } p_{\text{总}} = p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{Ar}} + p_{\text{CO}_2} = 0.3182 p_0$$

根据 Dalton 分压定律, 山顶处各组分气体的组成如下:

$$x_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2} / p_{\text{总}} = 0.05850 p_0 / 0.3182 p_0 = 0.1838$$

$$x_{\text{N}_2} = p_{\text{N}_2} / p_{\text{总}} = 0.2577 p_0 / 0.3182 p_0 = 0.8099$$

$$x_{\text{Ar}} = p_{\text{Ar}} / p_{\text{总}} = 1.929 \times 10^{-3} p_0 / 0.3182 p_0 = 0.0061$$

$$x_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{总}} = 5.244 \times 10^{-5} p_0 / 0.3182 p_0 = 0.00016$$

例4 室温下一高压釜内为常压的空气, 向釜内通氮直到压力为 $4p_0$, 然后将釜内混合气体排出直至恢复常压 p_0 , 重复三次, 求釜内最后排气至恢复常压时其中气体含氧的摩尔分数。若使釜内气体含氧的摩尔分数小于 1.0×10^{-5} , 需通氮几次? 设空气

中氧、氮的摩尔分数之比为 1 : 4。

【思路探索】 向高压釜内每次充入 N_2 前后, O_2 的分压保持不变, 然而根据 Dalton 分压定律递推出釜内的气体经 n 次置换后, O_2 的摩尔分数的表达式。

【解题过程】 温度一定时, 每次充氮气前后, 氧的分压保持不变。每次排气前后, 氧的摩尔分数保持不变。置换前氧的摩尔分数 $y_0 = 0.2$ 。

$$\text{第一次充气后氧的摩尔分数 } y_1 = \frac{y_0 p_0}{4p_0} = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)$$

$$\text{第一次放气后氧的分压 } p_1 = y_1 p_0 = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right) p_0$$

$$\text{第二次充气后氧的摩尔分数 } y_2 = \frac{p_1}{4p_0} = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^2$$

$$\text{第二次放气后氧的分压 } p_2 = y_2 p_0 = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^2 p_0$$

$$\text{第三次充气后氧的摩尔分数 } y_3 = \frac{p_2}{4p_0} = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^3$$

由以上推导可知, 经 n 次置换后, 氧的摩尔分数

$$y_n = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^n = y_0 \left(\frac{1}{4} \right)^n$$

所以重复三次后氧的摩尔分数为

$$y_3 = 0.2 \times \left(\frac{1}{4} \right)^3 = 0.003125$$

若使釜内气体含氧的摩尔分数小于 1.0×10^{-5} , 则

$$1.0 \times 10^{-5} \geq 0.2 \times \left(\frac{1}{4} \right)^n$$

$$\lg(10^{-5}) \geq \lg 0.2 + n \lg 0.25$$

$$n \geq 7.14$$

所以需通氮 8 次。

例 5 300 K 时, 某容器中含有 H_2 与 N_2 , 总压力为 150 kPa。若温度不变, 将 N_2 分离出后, 容器的质量减少了 14.01 g, 压力降为 50 kPa。试计算 (a) 容器的体积; (b) 容器中 H_2 的质量; (c) 容器中 H_2 与 N_2 的摩尔分数。

【思路探索】 根据题意结合 Dalton 分后定律, 经分析得到 H_2 和 N_2 的各自的分压, 然后结合理想气体的状态方程 $pV = nRT$ 进行求解。

【解题过程】 根据题意可知, 容器中 N_2 的质量 $m(N_2) = 14.01$ g, 各气体的分压力: $p(H_2) = 50$ kPa, $p(N_2) = 100$ kPa。

$$\begin{aligned} \text{(a) } n(N_2) &= m(N_2)/M(N_2) = 14.01 \text{ g}/28.013 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.500 \text{ mol} \end{aligned}$$

根据理想气体的状态方程, 容器的体积:

$$\begin{aligned} V &= n(N_2)RT/p(N_2) \\ &= \{0.500 \times 8.314 \times 300/(100 \times 10^3)\} \text{ m}^3 = 12.47 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\text{(b) } pV = \{n(N_2) + n(H_2)\}RT = \left\{0.500 \text{ mol} + \frac{m(H_2)}{M(H_2)}\right\}RT$$