

# 物理化学

学 习 指 导

Physical Chemistry

P H Y S I C A L C H E M I S T R Y

——例题解析、概念辨析、习题简析

陈良坦 方智敏 主编

国家  
精品课程



厦门大学出版社  
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社  
全国百佳图书出版单位

# 物理化学

## 学习指导

——例题解析、概念辨析、习题简析

陈良坦 方智敏 主编



厦门大学出版社  
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社  
全国百佳图书出版单位

## 图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导:例题解析、概念辨析、习题简析/陈良坦,方智敏主编. —厦门:厦门大学出版社,2010.7

ISBN 978-7-5615-3621-6

I. ①物… II. ①陈…②方… 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(2010)第 134731 号

厦门大学出版社出版发行

(地址:厦门市软件园二期望海路 39 号 邮编:361008)

<http://www.xmupress.com>

[xmup@public.xm.fj.cn](mailto:xmup@public.xm.fj.cn)

厦门集美印刷厂印刷

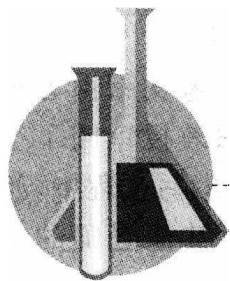
2010 年 7 月第 1 版 2010 年 7 月第 1 次印刷

开本:787×960 1/16 印张:25

字数:613 千字 印数:1~2000 册

定价:38.00 元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换



# 前言

物理化学,是一门概念抽象、公式应用灵活、逻辑思维富含哲理的交叉学科,也是一门令初学者“爱怕”交加的基础理论课程。爱者,是因为它充满挑战性的丰富内涵,是因为它令人着迷的奇思妙想;怕者,则往往源自于它抽象的概念,公式应用的千变万化及基本原理的令人费解。

作为一名初学者,如何将这些害怕心理消除于萌芽之时,除了来自于教师的启发引导之外,习题演算不失为一种快捷有效的途径。通过解题(包括讨论),可以训练自己的逻辑思维能力,检测自己对所学知识的掌握程度,培养自己分析问题、发现问题的能力,进一步拓宽自己的知识面和学科视野……许多科学大师对于他们早期从解题中受益的津津乐道及对后辈在演算习题方面的谆谆教诲,就是对演算物理化学习题重要性的最好证明。

本书是由孙世刚教授主编的普通高等学校“十一五”国家级规划教材《物理化学》上、下册的配套参考书。在编排上,仍以与教材一致的章为单位,每章由“主要公式”、“例题解析”、“思考与练习”、“思考与练习解答参考”、“自我测试题”六部分所组成。罗列主要公式的目的在于为学生提供方便;例题解析侧重于为学生提供解题思路;将原题与解答分开旨在为学生提供自己动手演算习题的机会,同时,也为学生在解题过程中遇到的困难及检查演算结果提供必要的帮助;自我测试题主要用于对自己每章所学知识的检验。

虽然习题演算并非多多益善,但没有量的保证,就难以有质的提高。因此,本书提供了相当数量的习题和思考题。建议读者根据先易后难,先数量后质量的原则去选择性地做题。在做



题的过程中,学会举一反三、学会是非判断、学会融会贯通……只有这样,才能使自己的学习事半功倍而不是相反。

本书共有 15 章,除第 11、12、13 章和主要参考文献由方智敏编写外,其余部分由陈良坦执笔完成。吴金添教授审阅了全书大部分章节并提供了许多宝贵的建议;本书在编写过程中,始终得到了孙世刚教授的支持鼓励和物化课程组其他老师的帮助。在此,谨向他们表示衷心的感谢。

厦门大学出版社的宋文艳编审为本书的顺利出版付出了辛勤的劳动,并提供了一些建设性的建议。在此,向她致以最诚挚的谢意!

由于学科发展日新月异,新的知识层出不穷,加以编者学识、时间所限,书中谬误及不规范之处难以避免。我们衷心地期待着能够得到各位读者的批评指正和不吝赐教。

编者  
2010.7



## 目 录

前 言	1
第 1 章 热力学第零定律与物态方程	1
主要公式和定律	1
例题解析	2
思考与练习	5
思考与练习题解答	8
自我测试题	13
第 2 章 热力学第一定律	15
主要公式和定律	15
例题解析	17
思考与练习	24
思考与练习题解答	32
自我测试题	44
第 3 章 热力学第二定律	46
主要公式和定律	46
例题解析	47
思考与练习	53
思考与练习题解答	60
自我测试题	74
第 4 章 多组分体系的热力学	76
主要公式和定律	76
例题解析	79
思考与练习	83
思考与练习题解答	91
自我测试题	103
第 5 章 相平衡与相图	105
主要公式和相图类型	105



例题解析·····	107
思考与练习·····	111
思考与练习题解答·····	121
自我测试题·····	132
<b>第6章 化学平衡热力学</b> ·····	134
主要公式和基本概念·····	134
例题解析·····	136
思考与练习·····	143
思考与练习题解答·····	152
自我测试题·····	168
<b>第7章 统计热力学基础</b> ·····	170
主要公式和基本概念·····	170
例题解析·····	172
思考与练习·····	177
思考与练习题解答·····	181
自我测试题·····	189
<b>第8章 化学动力学基础</b> ·····	192
主要公式和基本概念·····	192
例题解析·····	194
思考和练习·····	201
思考与练习题解答·····	212
自我测试题·····	233
<b>第9章 化学动力学的统计理论</b> ·····	236
主要公式与基本假设·····	236
例题解析·····	238
思考与练习·····	242
练习题解答·····	244
自我测试题·····	248
<b>第10章 特定体系的化学动力学</b> ·····	250
主要公式·····	250
例题解析·····	252
思考与练习·····	260
思考与练习题解答·····	272
自我测试题·····	287



<b>第 11 章 溶液电化学</b> .....	290
主要公式和定律 .....	290
例题解析 .....	292
思考与练习 .....	296
思考与练习题解答 .....	299
自我测试题 .....	307
<b>第 12 章 电化学热力学</b> .....	309
主要公式和定律 .....	309
例题解析 .....	310
思考与练习 .....	316
思考与练习题解答 .....	319
自我测试题 .....	328
<b>第 13 章 电化学动力学</b> .....	331
主要公式和定律 .....	331
例题解析 .....	333
思考与练习 .....	342
思考与练习题解答 .....	346
自我测试题 .....	355
<b>第 14 章 界面现象</b> .....	358
主要公式 .....	358
例题解析 .....	359
思考与练习 .....	363
思考与练习题解答 .....	367
自我测试题 .....	373
<b>第 15 章 胶体</b> .....	376
主要公式 .....	376
例题解析 .....	377
练习题 .....	381
练习题解答 .....	383
自我测试题 .....	385
<b>主要参考书</b> .....	388



## 第1章

## 热力学第零定律与物态方程

## 主要公式和定律

## 道尔顿定律

定温下,混合气体的总压等于各气体单独存在,且体积与混合气体总体积相同时的压力之和。即

$$p_{\text{总}} = \sum_{i=1}^i p_i$$

## 热力学第零定律

分别与第三个物体达热平衡的两个物体,它们彼此也一定互相呈热平衡。

推论:任一达热平衡的热力学均相体系,均存在一个称之为温度的状态函数;当两个物体 A 和 B 分别与第三个物体 C 处于热平衡时,则 A 和 B 必定具有相同的温度。

## 理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad (1-21)$$

## 理想气体温标

$$T = \left[ \frac{(pV)_0^{t \rightarrow 0}}{(pV)_{\text{tr}}^{t \rightarrow 0}} \right] \cdot 273.16 \text{ K} \quad (1-10)$$

式中:  $t_{\text{tr}} = 273.16 \text{ K}$  为水的三相点温度;  $(pV)_0^{t \rightarrow 0}$  为任意温度时的对应值。

## 压缩因子

$$Z = \frac{(pV_m)_{\text{实际}}}{(pV_m)_{\text{理想}}} = \frac{(pV_m)_{\text{实际}}}{RT} \quad (1-38)$$

当  $Z$  恒为 1, 则气体为理想气体; 对实际气体(非理想气体), 当  $Z > 1$ , 说明在相同压力下, 实际气体的摩尔体积比理想气体的摩尔体积大, 即可压缩性较小; 反之,  $Z < 1$ , 则更易压缩。

## 范德华方程

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



$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-48)$$

$a, b$  为与范德华气体性质有关的参量。其中,  $a$  反映分子间引力的大小,  $a$  值大的气体更容易液化;  $b$  值与分子自身的体积大小有关, 其值相当于 1 mol 气体所占据的不可压缩空间。

由气体的  $a, b$  值及气体常数  $R$  可求范德华气体的波义耳温度  $T_B$

$$T_B = \frac{a}{bR} \quad (1-53)$$

利用临界点的数学特征

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$$

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

$$Z_c = \frac{p_c V_{c,m}}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375。$$

范德华对比态方程

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \quad (1-76)$$

$p_r = \frac{p}{p_c}, V_r = \frac{V_m}{V_{c,m}}, T_r = \frac{T}{T_c}$  分别称为对比压力、对比摩尔体积、对比温度。对比态方程可近似视为一个与气体性质无关的普遍化方程; 当不同的气体处于相同的对比态时, 它们必有相同的压缩因子  $Z$ , 可利用此原理绘制压缩因子图以供化学工业使用。

力学响应函数

$$\text{体膨胀系数 } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1-82)$$

$$\text{等温压缩系数 } \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (1-83)$$

$$\text{压力系数 } \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1-84)$$

$\alpha, \kappa, \beta$  三者间的联系

$$\alpha = \kappa\beta \cdot p \quad (1-85)$$

## 例题解析

1. 设  $\text{CO}_2(\text{g})$  服从范德华方程, 且  $V_m = 22.0 \text{ dm}^3$ , 则用  $\text{CO}_2(\text{g})$  定容温度计测量沸腾水的温度是多少?

[解] 使用气体温度计时, 必须以水的三相点 273.16 K 作为参考点。因此, 根据式



(1-10)有

$$T_b = \frac{p_b V \times 273.16 \text{ K}}{p_{tr} V} = \frac{p_b}{p_{tr}} \times 273.16 \text{ K}$$

可见,只要测量水的三相点时的压力和沸点时的压力代入公式便可求得  $T_b$ 。而为了求得  $p_b, p_{tr}$  值,必须将  $\text{CO}_2(\text{g})$  的  $a, b, V_m$  值代入范德华方程并求得压力与温度的关系式。

查得  $a = 0.3658 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 0.428 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

将  $a, b, V_m$  代入范德华方程并整理得

$$\frac{p}{p^\ominus} = 3.737 \times 10^{-3} T/\text{K} - 7.459 \times 10^{-3}$$

以水的三相点温度  $273.16 \text{ K}$  及水的沸点温度  $373.15 \text{ K}$  代入求得

$$p_{tr} = 1.013 p^\ominus, p_b = 1.387 p^\ominus$$

由此可求得

$$T_b = \frac{1.387}{1.013} \times 273.16 \text{ K}$$

$$= 374.01 \text{ K} = 100.86 \text{ }^\circ\text{C}$$

2. 对于遵守 Berthelot 状态方程

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

的气体。

(1) 确定其第二、第三维里系数、波义耳温度和临界参数。

(2) 确定其对比态方程的约化形式。

[解] (1) 将方程展开并整理成

$$pV_m = \frac{RT}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{TV_m}$$

当  $p$  不太大时,  $\frac{b}{V_m} \ll 1$ ,

$(1 - \frac{b}{V_m})^{-1} = 1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \dots$ , 代入得

$$pV_m = RT \left\{ 1 + \frac{(b - \frac{a}{RT^2})}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \dots \right\}$$

与显容式维里方程比较得

$$B = b - \frac{a}{RT^2}, C = b^2$$

$$Z = 1, b - \frac{a}{RT_B^2} = 0, T_B = \left( \frac{a}{bR} \right)^{\frac{1}{2}}$$



$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT_c}{(V_m-b)^2} + \frac{2a}{T_c V_m^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT_c}{(V_m-b)^3} - \frac{6a}{T_c V_m^4} = 0$$

联立方程求解得

$$V_{c,m} = 3b, T_c = \left(\frac{8a}{27Rb}\right)^{\frac{1}{2}}, p_c = \left(\frac{aR}{216b^3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

(2) 将  $V_{c,m}, T_c, p_c$  代入

$$\left(p_r \cdot p_c + \frac{a}{T_r \cdot T_c V_{r,m}^2 \cdot V_{c,m}}\right)(V_{r,m} \cdot V_{c,m} - b) = R \cdot T_r T_c$$

整理可得

$$\left(p_r + \frac{3}{T_r V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r$$

可见,其对比态方程的约化形式与范德华方程十分相似。

3. 某气体的物态方程为  $pV = nRT - \frac{a}{2}p^2$ ,  $n, R, a$  均为常数。求该气体的  $\alpha, \kappa, \beta$ 。

[解] 将方程整理并求导得

$$pdV + Vdp = nRdT - apdp$$

$$dV = \frac{nR}{p}dT - \left(\frac{V}{p} + a\right)dp$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

比较得 
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{pV}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V} \left(\frac{V}{p} + a\right) = \frac{1}{p} + \frac{a}{V}$$

$$\beta = \frac{\alpha}{\kappa p} = \frac{nR}{p(V+ap)}$$

说明:从以上证明过程可见,若已知物态方程,便可求得  $\alpha, \beta, \kappa$  值,反之,若已知  $\alpha, \beta, \kappa$ , 则可求物态方程;由于  $\alpha, \beta, \kappa$  是实验上可测量的量,因此,可由实验确定物态方程。

4. (1) 证明大气压力分布公式

$$p = p^\ominus e^{-\frac{Mgh}{RT}}$$

式中,  $p^\ominus$  为海平面 ( $h=0$ ) 的大气压力,  $g$  为重力加速度,  $M$  为气体摩尔质量,  $h$  为相对海平面的高度。

(2) 若正常成年人能适应的氧分压为海平面氧分压的 70% ( $\frac{V}{V}$ ), 问在何高度将会造成

呼吸障碍?

$$[\text{解}] (1) p = p^\ominus - \rho gh, dp = -\rho g dh = -\frac{pMg}{RT} dh$$

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

$$p = p^\ominus e^{-\frac{Mgh}{RT}}$$

(2) 设海平面温度为 293 K, 且温度不随高度变化, 则依题意有

$$\ln 0.7 = -\frac{Mgh}{RT}, h = -\frac{RT \ln 0.7}{Mg} = 2770 \text{ m}$$

说明: 气压分布公式是近似的, 因为大气中温度随高度而变化。因此, 为验证该分布公式的正确性, 必须考虑温度与高度的关系。

5. 300 K 时 40 dm<sup>3</sup> 钢瓶中贮存乙烯气体的压力为 146.9 × 10<sup>2</sup> kPa。欲从中提用 300 K, 101.325 kPa 的乙烯气体 12 m<sup>3</sup>, 试用压缩因子图求解钢瓶中剩余乙烯气体的压力。

[解] 由于提用 12 m<sup>3</sup> 低压气体后, 钢瓶中剩余乙烯气体的压力还比较大, 因此, 不能用理想气体状态方程求解, 但对提用的低压乙烯气体, 可用理想气体状态方程求其物质的量。

$$n_1 = \frac{101325 \times 12}{8.314 \times 300} \text{ mol} = 487.5 \text{ mol}$$

查表得  $T_c = 283.1 \text{ K}$ ,  $p_c = 5.117 \times 10^3 \text{ kPa}$

$$T_r = \frac{300.0}{283.1} = 1.060, p_r = \frac{1.469 \times 10^4}{0.5117 \times 10^4} = 2.871$$

查得  $Z = 0.45$

$$n_0 = \frac{pV}{ZRT} = \frac{1.469 \times 10^4 \times 40}{0.45 \times 8.314 \times 300} \text{ mol} = 523.5 \text{ mol}$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{Z_1(n_0 - n_1)RT}{V \cdot p_c} = 0.440 Z_1$$

在  $T_r = 1.060$  附近, 作  $p_r - Z_1$  直线, 此直线交  $T_r$  于  $Z_1 = 0.88$  处。因此

$$p = 0.440 \times 0.88 \times 5.117 \times 10^6 \text{ Pa} = 1.981 \times 10^6 \text{ Pa}$$

## 思考与练习

### 思考题

1. 两个体积相同的密闭容器, 用一根细管相连(细管体积可略)。问:
  - a. 当两边温度相同时, 两容器中的压力和气体的物质的量是否相同?

b. 当两边温度不同时,两容器中的压力和气体的物质的量是否相同?为什么?

2. 在常压下,将沸腾的开水迅速倒入保温瓶中,若水未加满便迅速塞紧塞子,往往会使瓶塞崩开,请解释这种现象。

3. 有人试图将波义耳定律和盖·吕萨克定律结合在一起而得到一个通用公式,即  $pV=k, \frac{V}{T}=k_1, \frac{k}{k_1}$  = 常数,因此,  $\frac{pV}{V \cdot T^{-1}} = \frac{k}{k_1} = \text{常数}$ ,即  $pT = \text{常数}$ ,问此结论对否?为什么?

4. 以下说法对吗?为什么?

a. 临界温度是气体可以被液化的最高温度。

b. 当气体的温度降到临界温度以下时,气体就一定会液化。

5. 从范德华方程出发并结合波义耳温度定义,证明:

(1) 在足够高的温度,实际气体的压缩因子  $Z > 1$ ;

(2) 在低温、低压下,  $Z < 1$ ;

(3) 当  $a=0$ ,  $Z$  随压力  $p$  的增加而线性增加。

6. 请证明:“显压式”和“显容式”两种维里系数之间有以下联系:  $B' = BRT, C' = C(RT)^2 + B^2(RT)^2$

7. 对于遵守 Berthelot 状态方程

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

的气体,确定其第二、第三维里系数,波义耳温度和临界温度。

8. 一种假想物质具有如下的体积膨胀系数和等温压缩系数

$$\alpha = 3aT^3/V, \kappa = b/V, \text{求其状态方程。}$$

9. (1) 对理想气体,压缩因子  $Z=1$ 。能否说当气体的  $Z=1$  时,该气体必定是理想气体。

(2) 当温度足够低时,任何实际气体的  $Z-p$  曲线与理想气体的  $Z-p$  曲线均交于两点。试解释这种现象。

10. 两个分开的瓶中分别装有气体 A 和 B,两种气体的  $pV$  值相等。气体 A 为理想气体,而气体 B 为实际气体,并且 B 所处状态的压力和温度均小于临界值。请问,气体 B 的温度应等于、高于或低于气体 A 的温度?

## 练习题

1-1 假设  $\text{CO}_2$  压力与温度间满足下列关系

$$p/p^\ominus = 3.738 \times 10^{-3} \cdot T/K - 7.444 \times 10^{-3}$$

问用  $\text{CO}_2$  定容温度计测量沸水的温度应为多少?

1-2 摄氏温标是以冰的熔点为  $0^\circ\text{C}$  和水的正常沸点为  $100^\circ\text{C}$  为基准的。而一位名叫 A. Anonymous 的早期科学家提出一种威士忌酒温标,他取这种酒的冻点为  $0^\circ\text{WT}$ ,取其正常沸点为  $100^\circ\text{WT}$ ,且测得各自的极限  $pV$  值分别为  $1520 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $2938.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(a) 试计算该威士忌酒的冻点和正常沸点的摄氏温度。

(b) 绝对零度相当于多少  $^\circ\text{WT}$ ?

1-3 体积为  $V_1$  的容器内,充有  $p_1 = 10^6 \text{ Pa}$  的氮气(设为理想气体),与  $T_1 = 10 \text{ K}$  的热源相接触,由于把一部分氮气放入与  $290 \text{ K}$  热源相接触的容积为  $V_2$  的容器中,氮气膨胀到  $10^5 \text{ Pa}$ ,问  $V_2$  是多少(用  $V_1$  表



示),在容积  $V_1$  和  $V_2$  中气体的质量比是多少?

1-4 如果 5 g 氨基甲酸铵( $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ )在 200 °C 离解,离解后它在 98.66 kPa 的压力下占有 7.66  $\text{dm}^3$  的体积。离解按下式进行:



试求它的离解度。

1-5 0 °C 时甲烷  $\text{CH}_4$  气体的密度随压力变化关系如下:

$p(\text{kPa})$	101.325	75.99	50.66	25.33
$\rho(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.71707	0.53745	0.35808	0.17893

试用作图外推法求甲烷的分子量。

1-6 某一气球驾驶员计划设计一氢气球,设气球运行周围的压力和温度为  $10^5 \text{ Pa}$  和 20 °C,气球携带的总质量为 100 kg,空气分子量为  $29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设所有气体均为理想气体。问气球的半径应为多少?

1-7 用气体微量天平来测量新合成的一种碳氟化物气体的相对摩尔质量,天平横梁的一个终端有一个玻璃泡,整个装置放入密闭的容器中,这就构成了上述天平。横梁支在支点上,借增加密闭容器中的压力,从而增加了封闭玻璃泡的浮力,使达到平衡。设实验中,当碳氟化物压力为 293.22 mmHg 时,天平达到平衡。在支点位置相同时,往密闭容器中引入三氟甲烷至压力为 427.22 mmHg 时,也达到了平衡。求该碳氟化物的相对摩尔质量,并写出分子式。

1-8 有一耐压  $5 \times 10^5 \text{ Pa}$  的反应釜,为了确保实验安全,要求釜内氧的摩尔分数不能超过 1.25%。现采用同样温度的纯氮进行置换,设每次通氮直到 4 倍于空气的压力后将混合气体排出直至恢复常压。问要达到上述实验要求需重复通气几次? 设空气中氧、氮摩尔分数比为 1:4。

1-9 一气球中装有 10 g 氢气,为使气球浮力恰好等于零(即:气球中气体的密度等于周围空气的密度),应再向气球中加入多少克的氩气( $M_{\text{Ar}} = 40.0$ )?

1-10 干空气中含  $\text{N}_2$  79%, $\text{O}_2$  21%( $\frac{V}{V}$ )计算在相对湿度为 60%,温度为 25 °C 和压力为 101.325 kPa 下空气的密度。已知水在 25 °C 的饱和蒸气压为 3.168 kPa。

1-11 在 1  $\text{dm}^3$  的钢制容器中,装有 131 g  $\text{Xe}(\text{g})$ ,温度和压力为 25 °C 和  $2 \times 10^6 \text{ Pa}$ ,问  $\text{Xe}(\text{g})$  能视为理想气体吗?

1-12 已知某气体的范德华常数  $a = 76.1 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ , $b = 0.0226 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,试估算  $p_c$ 、 $T_c$  和  $V_{c,m}$  的数值。

1-13 一个人呼吸时,若每吐出一口气(设为 1  $\text{dm}^3$ )都在若干时间内均匀地混合到周围 10 平方公里的大气层中,则另一个人每吸入的一口气中有多少个分子是那个人在那口气中吐出的?(设温度的平均值为 293 K)

1-14 氮气在 273.2 K 时的摩尔体积为  $70.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ,试计算其压力。

(1)用理想气体状态方程式;

(2)用范德华方程式;

(3)用压缩因子图法。

将上述结果与实验值比较。(实验值为 40530 kPa)。



1-15 300 K 时 40 dm<sup>3</sup> 钢瓶中贮存乙烯气体的压力为 146.9 × 10<sup>2</sup> kPa。欲从中提用 300 K、101.325 kPa 的乙烯气体 12 m<sup>3</sup>，试用压缩因子图求解钢瓶中剩余乙烯气体的压力。

1-16 试用压缩因子法求 10 mol 乙烯在 10234 kPa 和 334 K 时所占的体积。

1-17 (1) 若以下方程式中的  $a$  具有范德华常数  $a$  的量纲，试由量纲分析确定以下两方程式中哪一个在量纲上是正确的？哪一个在量纲上是不正确的？

$$(a) \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{p}{T} \left( 1 + \frac{a}{V_m RT} \right)$$

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

(2) 某生于考试中对算术平均速度公式记忆已模糊不清，仿佛是  $\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi x}}$ ，其中  $x$  为待定的物理量，试用量纲分析帮助他确定下来。

1-18 (1) 证明大气压力分布公式  $p = p_0 e^{-\frac{ghM}{RT}}$ 。式中， $p_0$  为海平面的大气压力， $g$  为重力加速度， $M$  为气体摩尔质量， $h$  为相对于海平面的高度。

(2) 设空气在海平面的组成为 20% O<sub>2</sub> 和 80% N<sub>2</sub> ( $\frac{V}{V}$ )，计算在 10 km 高度的山上 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的分压。设温度为 283 K 且与高度无关。

1-19 当温差电偶的一个接点保持在冰—水混合物中，另一接点保持在任一温度  $t$  时，其温差电动势由下式确定：

$$\epsilon = \alpha t + \beta t^2$$

式中  $\alpha = 0.20 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ ， $\beta = -5.0 \times 10^{-4} \text{ mV}/(^\circ\text{C})^2$

$\epsilon$  为测温属性，用以下线性方程来定义温标  $t^*$ ：

$$t^* = a\epsilon + b$$

并规定冰点为  $t^* = 0^\circ\text{C}$ ，沸点  $t^* = 100^\circ\text{C}$ ，求  $a, b$  值并求  $-100^\circ\text{C}$  和  $500^\circ\text{C}$  对应的  $t^*$  值。

1-20 臭氧是空气中一种能屏蔽紫外辐射的微量气体，其含量一般用 Dobson 表示。一 Dobson 相当于纯气体在标准状态下 (101325 Pa, 273.15 K) 具有  $10^{-5} \text{ m}$  的厚度。如果在高度为 40 km，截面积为  $10^{-2} \text{ m}^2$  的平流层中臭氧的含量为 250 Dobson，求该部分大气中臭氧的体积浓度。

1-21 含氯氟烃，如 CCl<sub>3</sub>F, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>，已被认为与南极上空臭氧洞的形成有关。设上述两种气体在空气中的含量为  $2.61 \times 10^{-10}$  和  $5.10 \times 10^{-10}$  ( $\frac{V}{V}$ )，计算这些气体 (a) 在 283 K,  $p^\ominus$  (对流层) 和 (b) 200 K,  $0.05 p^\ominus$  (同温层) 条件下的浓度。

1-22 某实际气体状态方程为  $p(V_m - b) = RT$ ，计算符合该方程的气体的体膨胀系数  $\alpha$  和等温压缩系数  $\kappa$ 。

## 思考与练习题解答

### 思考题

1. (a)  $T, V$  相同，且在两个容器间不存在阻力壁，因此， $p$  亦相同；根据理想气体方程  $pV = nRT$ ，可知  $n$  相同。





(b) 两边压力相同,但由于温度不同,故  $n$  不同。

2. 塞上瓶塞后,气相体积不再变化,但气相中物质的量在不断增加并造成压力增加;当气相压力大到足以将瓶塞崩开时,便出现上述现象。

3. 不对。因为玻义耳定律成立的条件是等温、等量,盖·吕萨克定律成立的条件是等压、等量。因此,将两个定律结合后,必须同时满足两个定律成立的条件才能使  $pT = \text{常数}$ 。换言之,只有当  $p$ 、 $T$  都不变,  $pT = \text{常数}$  才能成立,而这是没有意义的。

4. a. 对。临界温度指的是可以以加压方式使气体液化的最高温度,这里的“可以”是指当压力满足条件时,气体可液化;反之,当压力不够,即使温度低于临界温度,也无法使气体液化。

b. 错。压力必须大于(或等于)临界压力。

5. (1) 根据压缩因子的定义并结合范德华方程可得:

$$z = \frac{pV}{nRT} = \frac{V}{V-nb} - \frac{na}{RTV} = 1 + \frac{nb}{V-nb} - \frac{nb \cdot T_B}{V \cdot T} \quad (T_B \text{ 为玻义耳温度})$$

当  $T$  足够高时,  $T > T_B$ ,  $V - nb \approx V$

$$z = 1 + \frac{nb}{V} \left(1 - \frac{T_B}{T}\right) > 1$$

(2) 当  $T$ ,  $p$  很小,  $V - nb \approx V$ ,  $T < T_B$  则

$$z = 1 + \frac{nb}{V} \left(1 - \frac{T_B}{T}\right) < 1$$

(3) 当  $a = 0$ ,  $z = 1 + \frac{nb}{V} = 1 + \frac{bp}{RT}$ , 恒温时

$$z = 1 + k \cdot p \text{ (线性方程)}$$

6. 对显压式方程

$$z = 1 + Bp + Cp^2 + \dots \quad (1)$$

将显容式方程展开

$$p = \frac{RT}{V_m} + \frac{B'RT}{V_m^2} + \dots$$

代入(1)得

$$z = 1 + \frac{BRT}{V_m} + \frac{BB'RT}{V_m^2} + \frac{C(RT)^2}{V_m^2} + \dots$$

与显容式方程

$$z = 1 + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} + \dots \text{ 比较得}$$

$$B' = BRT \quad C' = B'^2 + C(RT)^2$$

7. 将方程展开为

$$pV_m = \frac{RT}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{T} \cdot \frac{1}{V_m} = RT \left(1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \dots\right) - \frac{a}{T} \frac{1}{V_m}$$

$$z = 1 + \frac{b - \frac{a}{RT^2}}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \dots = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$

