

高校经典教材同步辅导丛书
配套高教版·傅献彩主编

九章丛书

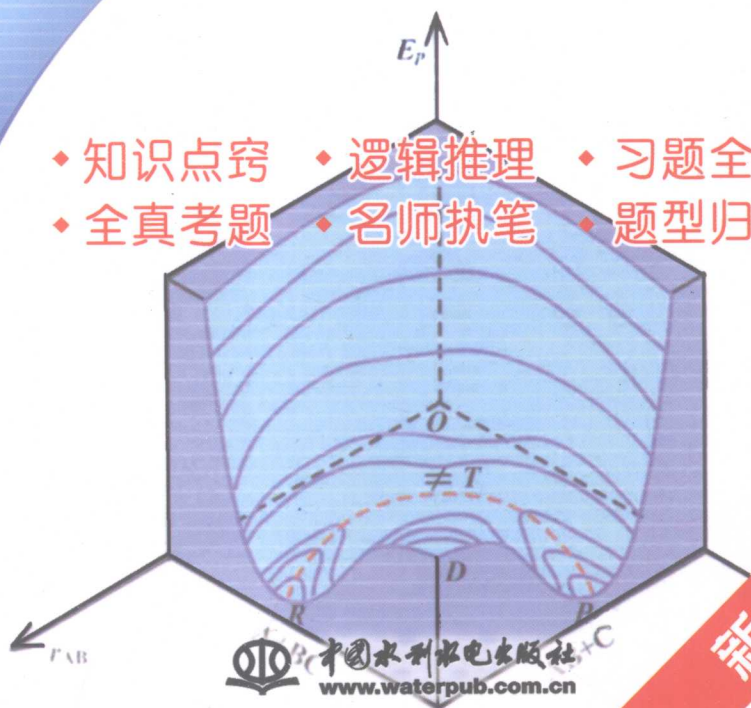
主 编 边文思 梦祥曦

物 理 化 学

(第五版)

同步辅导及习题全解

- ◆ 知识点窍
- ◆ 逻辑推理
- ◆ 习题全解
- ◆ 全真考题
- ◆ 名师执笔
- ◆ 题型归类



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

新版

同步辅导丛书

物理化学（第五版）

同步辅导及习题全解

主 编 边文思 梦祥曦

内容提要

本书是高等教育出版社出版的南京大学化学化工学院傅献彩等编写的《物理化学》(第五版)(上、下册)教材的配套辅导书。

全书由课程学习指南、知识点归纳、典型例题与解题技巧、历年考研真题评析及课后习题全解等部分组成,旨在帮助读者掌握知识要点,学会分析问题和解决问题的方法与技巧,并且提高学习能力及应试能力。

本书可作为高等院校“物理化学”课程的同步辅导,也可作为研究生入学考试的复习资料,同时可供本专业学生及教师以及相关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学(第五版)同步辅导及习题全解/边文思,
梦祥曦主编.—北京:中国水利水电出版社,2009
(高校经典教材同步辅导丛书)
ISBN 978-7-5084-6765-8

I. 物… II. ①边…②梦… 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(2009)第150518号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:张玉玲 加工编辑:刘佳 封面设计:李佳

书 名	高校经典教材同步辅导丛书 物理化学(第五版)同步辅导及习题全解
作 者	主 编 边文思 梦祥曦
出版 发行	中国水利水电出版社(北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: mchannel@263.net(万水) sales@waterpub.com.cn 电话:(010)68367658(营销中心)、82562819(万水)
经 售	全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京万水电子信息有限公司
印 刷	北京市梦宇印务有限公司
规 格	170mm×227mm 16开本 18.75印张 474千字
版 次	2009年8月第1版 2009年8月第1次印刷
印 数	0001—6000册
定 价	20.80元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

编 委（排名不分先后）

程丽园	李国哲	陈有志	苏昭平
郑利伟	罗彦辉	邢艳伟	范家畅
孙立群	李云龙	刘 岩	崔永君
高泽全	于克夫	尹泉生	林国栋
黄 河	李思琦	刘 闯	侯朝阳

前 言

南京大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第五版),目前是一套备受读者欢迎并多次获奖的优秀教材,并被全国许多院校采用。为帮助在校学生解决学习中经常遇到的困难,我九章系列课题组精心编写了《物理化学(第五版)同步辅导及习题全解》一书。

本辅导以教材内容为依据,对教材的主要内容、基本公式进行了知识点归纳,并对教材课后的复习题和习题进行了全面解答。习题详实,分析透彻,文字简明,内容紧扣教材,在习题解答过程中,本书除了有传统辅导书的解题过程外,主要有以下特点:

- ◆**知识点窍**:运用公式、定理及定义来点明知识点。
- ◆**逻辑推理**:阐述习题的解题过程。
- ◆**解题过程**:概念清晰、步骤完善、数据准确、附图齐全。

把“**知识点窍**”、“**逻辑推理**”、“**解题过程**”联系起来,做到融会贯通,最后给出本书的习题答案。在解题思路和解题技巧上进行精练分析和引导,巩固所学,达到举一反三的效果。

“**知识点窍**”和“**逻辑推理**”是本书的精华所在,是由多位著名教授根据学生在解题过程中存在的问题,进行分析而研究出来的一种新型的、拓展思路的解题方法。“**知识点窍**”提纲挈领地抓住了题目的核心知识,让学生清楚地了解出题者的意图,而“**逻辑推理**”则注重引导学生思维,旨在培养科学的思维方法,即掌握答题的思维技巧。在此基础上提供了详细的“**解题过程**”,使学生熟悉答题过程。

由于编者水平有限及编写时间仓促,书中不妥甚至错误之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编者

2009年6月

目 录

前言	
第一章 气体	1
一、基本要求	1
二、知识点归纳	1
三、习题解答	3
第二章 热力学第一定律	18
一、基本要求	18
二、知识点归纳	18
三、习题解答	20
第三章 热力学第二定律	43
一、基本要求	43
二、知识点归纳	43
三、习题解答	46
第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用	64
一、基本要求	64
二、知识点归纳	64
三、习题解答	66
第五章 相平衡	81
一、基本要求	81
二、知识点归纳	81
三、习题解答	82
第六章 化学平衡	100
一、基本要求	100
二、知识点归纳	100
三、习题解答	101

第七章 统计热力学基础	123
一、基本要求	123
二、知识点归纳	123
三、习题解答	124
第八章 电解质溶液	142
一、基本要求	142
二、知识点归纳	142
三、习题解答	144
第九章 可逆电池的电动势及其应用	165
一、基本要求	165
二、知识点归纳	165
三、习题解答	167
第十章 电解与极化作用	197
一、基本要求	197
二、知识点归纳	197
三、习题解答	198
第十一章 化学动力学基础(一)	213
一、基本要求	213
二、知识点归纳	213
三、习题解答	214
第十二章 化学动力学基础(二)	244
一、基本要求	244
二、知识点归纳	244
三、习题解答	247
第十三章 表面物理化学	266
一、基本要求	266
二、知识点归纳	266
三、习题解答	270
第十四章 胶体分散系统和大分子溶液	281
一、基本要求	281
二、知识点归纳	281
三、习题解答	284

第一章 气体

一、基本要求

1. 了解气体分子运动公式的推导过程,建立微观的运动模型.
2. 了解理想气体的微观模型,能熟练使用理想气体的状态方程.知道摩尔气体常数 R 是如何获得的,使用时注意整数值和单位.
3. 了解分子速率和能量分布公式的推导,明确所得公式的物理意义.
4. 实际气体与理想气体不同,产生的差别原因何在?van der Waals 是如何提出他的气体状态方程的?
5. 何谓对比状态?为什么要引入对比状态的概念?
6. 会使用压缩因子图.了解对实际气体的计算.

二、知识点归纳

1. 理想气体状态方程

$pV = nRT$,式中 p 的单位为 Pa, V 的单位为 m^3 , n 的单位为 mol, T 的单位为 K, R 称为摩尔气体常数,在一般计算中 $R = 8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 此式适用于理想气体且也近似地适用于低压气体.

2. 5 个经验定律

Boyle-Marriote 定律,等温条件下一定量的气体,体积与压力成反比.

Charles-Gay-Lussac 定律,一定量气体、等压条件下,体积和温度成正比.

Avogadro 定律,等温、等压条件下,同体积的各种气体所含有的分子数相同.

Dalton 分压定律,混合气体的总压等于各气体分压之和.

Amagat 分体积定律,在一定的 T 、 p 时,混合气体的体积等于组成该混合气体的各组分的分体积之和.

3. $\frac{dNv}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) v^2 dv$ 代表分子速率介于 $v \sim v + dv$ 之间的分子占总分子数

的分数. $\frac{dNE}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{1.5} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{1}{2}} dE$ 代表分子能量处于 $E \sim (E + dE)$ 之间的分子占总分子的分数.

数. $\frac{NE_1 \rightarrow \infty}{N} = e^{-\frac{E_1}{kT}}$ 代表能量超过 E 的分子占总分子中的分数. $\frac{NE_2 \rightarrow \infty}{NE_1 \rightarrow \infty} = e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{kT}}$ 代表能量超

过 E_2 与能量超过 E_1 的分子数的比值.

4. 在 Maxwell 速率分布曲线上最高点所对应的速率称之为最概然速率 (v_m).

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

所有分子速率的算术平均值, 叫做平均速率 (v_s). $v_s = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ 或 $v_s = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ 分子速率的统计平

均值, 叫做根均方速率 (u). $u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ 或 $u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

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

5. Boltzmann(玻耳兹曼) 公式

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

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

6. 一个分子移动, 其他分子不动, 移动着的分子在单位时间内与其他分子相碰的次数 (z')

$$z' = v_s \pi d^2 n;$$

若均移动, 平均计算

$$z' = \sqrt{2} v_s \pi d^2 n$$

在分子的每两次连续碰撞之间所经过的路程叫做自由程 \bar{l} .

$$\bar{l} = \frac{v_s}{z'}$$

7. 隙流定律

$$\frac{v'_A}{v'_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

式中, v'_A, v'_B 为全体 A 和 B 的隙流速率.

8. van der Waals 的方程式

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

由于临界点是曲线的极大点、极小点和转折点, 三点重合在一起, 则得

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

可通过 p_c, T_c 计算 a, b 值(因为 $V_{m,c}$ 的准确度较差, 不予采用)

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

9. van der Waals 对比状态方程

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau; \pi = \frac{p}{p_c}, \beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}, \tau = \frac{T}{T_c}$$

式中, π 称为对比压力; β 称为对比体积; τ 称为对比温度.

10. 压缩因子

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pV}{nRT}, \text{理想气体是 } pV_m = RT, Z = 1.$$

实际气体,若 $Z > 1$,则表明等温、等压条件下,实际气体的体积要大于按理想气体状态方程计算的结果,即实际气体的可压缩性比理想气体小;实际气体,若 $Z < 1$,则情况相反.不同的气体在相同的对比状态下,有大致相等的压缩因子.

三、习题解答

1. (1) 在 0°C 及 101.325kPa 下,纯干空气的密度为 $1.293 \times 10^3 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,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 538kPa ,若放出压力为 100kPa 的氮气 160dm^3 ,钢瓶内的压力降为 132kPa ,试估计钢瓶的体积.设气体近似作为理想气体处理.

【逻辑推理】(1) 按理想气体状态方程 $pV = nRT$,则

$$pV = \frac{\rho V}{M} RT$$

【解题过程】整理方程后,得

$$M = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1.293\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\text{K}}{1.013 \times 10^5 \text{Pa}} = 29.0 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

利用该法可近似求出空气的表观摩尔质量为 $29.0 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(2) 根据 Dalton 分压定律,在相同体积、相同压力条件下:

$$p_{\text{总}} = p_{\text{前}} + p_{\text{后}}$$

$$p_{\text{前}} = p_{\text{总}} - p_{\text{后}} = 538\text{kPa} - 132\text{kPa} = 406\text{kPa}$$

按理想气体状态方程,相同温度条件下,得

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$\text{则 } V_1 = \frac{p_2 V_2}{P_1} = \frac{100\text{kPa} \cdot 160\text{dm}^3}{406\text{kPa}} = 39.4\text{dm}^3$$

因此钢瓶体积为 39.4dm^3 .

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

【解题过程】在两体积相同的烧瓶中保证温度为 300K 及压力为 50kPa 的条件下通入 0.7mol 氮气,则两烧瓶中均有 $0.7 \div 2 = 0.35(\text{mol})$ 的氮气.

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$,则烧瓶的体积为

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.35\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\text{K}}{50 \times 10^3 \text{Pa}} = 17.5 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

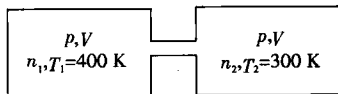


图 1-1

当将一个烧瓶浸入 400K 油浴中,另一烧瓶为 300K,两烧瓶平衡后,两烧瓶的压力相等.如图 1-1 所示,因为两边烧瓶体积也相等,则

$$p_1 = p_2, \quad \frac{n_1 RT_1}{V} = \frac{n_2 RT_2}{V} \quad n_1 T_1 = n_2 T_2$$

又因为充入氮气的总量为 0.7mol,因此, $n_2 = 0.7 - n_1$,代入上式得

$$n_1 T_1 = (0.7 - n_1) T_2$$

$$n_1 \cdot 400\text{K} = (0.7\text{mol} - n_1) \cdot 300\text{K}$$

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

在 400K 烧瓶中的压力为

$$p = \frac{n_1 RT_1}{V} = \frac{0.3\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 400\text{K}}{17.5 \times 10^{-3}\text{m}^3} = 57 \times 10^3 \text{Pa}$$

所以得到 400K 烧瓶中氮气的物质的量为 0.3mol,压力为 57kPa,另一烧瓶中有氮气 0.4mol.

3. 在 293K 和 100kPa 时,将 He(g) 充入体积为 1dm³ 的气球内.当气球放飞后,上升至某一高度,这时的压力为 28kPa,温度为 230K,试求这时气球的体积是原体积的多少倍?

【解题过程】在气球可承受范围内,将 He(g) 充入,此是握体内压力温度与外界相等,则 $p_1 = 100\text{kPa}$, $T_1 = 293\text{K}$, $V_1 = 1\text{dm}^3$,当上升至某一高度,则 $p_2 = 28\text{kPa}$, $T_2 = 230\text{K}$, V_2

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$,则得 $V = \frac{nRT}{p}$

因此

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

所以由上可知此时气球的体积是原体积的 2.8 倍.

4. 有 2.0dm³ 潮湿空气,压力为 101.325kPa,其中水气的分压为 12.33kPa.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.

【解题过程】(1) 因为在潮湿空气中,水气的分压为 12.33kPa.

根据 Dalton 分压定律

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p_{\text{总}}} = \frac{12.33\text{kPa}}{101.325\text{kPa}} = 0.122$$

又根据 Amagat 分体积定律

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

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

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

$$V_{N_2} = V_{\text{空气}} \cdot x_{N_2} = 1.756 \text{ dm}^3 \times 0.79 = 1.387 \text{ dm}^3$$

(2) 根据 Dalton 分压定律

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

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

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

5. 3.45 g $\text{H}_2(\text{g})$ 放在 10 dm^3 的密闭容器中, 从 273 K 加热到 373 K , 问需要提供多少能量? $\text{H}_2(\text{g})$ 的根均方速率是原来的多少倍? 已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔等容热容 $C_{V,m} = 2.5R$.

【解题过程】 已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔等容热容 $C_{V,m} = 2.5R$, 又已知 H_2 在密闭容器中加热, 因此得出

$$\begin{aligned} E &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= \frac{3.45 \times 10^{-3} \text{ kg}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (373 \text{ K} - 273 \text{ K}) \\ &= 3585.41 \text{ J} \end{aligned}$$

由于根均方速率

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

所以温度升高后

$$\frac{u_2}{u_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}}} = 1.17$$

由此可知 $\text{H}_2(\text{g})$ 的根均方速率是原来的 1.17 倍.

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.

【解题过程】 在 293 K 条件下, $\text{H}_2(\text{g})$ 的平均速率

$$v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{3.14 \times 2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1761.59 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\text{H}_2(\text{g})$ 的根均方速率

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1911.54 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\text{H}_2(\text{g})$ 的最概然速率

$$v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1560.77 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

同理, 在 373 K 条件下, 根据 $v_m : v_a : u = 1 : 1.128 : 1.224$

可简化计算过程为

$$\begin{aligned} v_m &= \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} \\ &= 1761.00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$v_a = 1.128 v_m = 1.128 \times 1761.00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1986.41 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$u = 1.224 v_m = 1.224 \times 1761.00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 2155.46 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

7. 计算分子动能大于 10 kJ 的分子在总分子中所占的比例.

【解题过程】 (1) 二度空间能量分布:

$$\frac{NE_1 \rightarrow \infty}{N} = e^{-E_1/kT} = e^{-10kT/kT} = e^{-10} = 4.54 \times 10^{-5} = 0.00454\%$$

(2) 三度空间能量分布:

$$\begin{aligned} \frac{NE_1 \rightarrow \infty}{N} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-E_1/kT} \left(\frac{E_1}{kT}\right)^{0.5} \left[1 + \frac{kT}{2E_1} + \left(\frac{kT}{2E_1}\right)^2 + \dots\right] \\ &= \frac{2}{\sqrt{3.1416}} e^{-10kT/kT} \left(\frac{10kT}{kT}\right)^{0.5} \left(1 + \frac{kT}{2 \times 10kT} + \dots\right) \\ &= \frac{2}{\sqrt{3.1416}} e^{-10} \times \sqrt{10} \times \left(1 + \left(\frac{1}{20} + \dots\right)\right) = 0.017\% \end{aligned}$$

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 $1.98 \times 10^{-21} \sim 2.02 \times 10^{-21} \text{J}$ 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).

【解题过程】 (1) 由题中可知每一个分子的能量为 $2.0 \times 10^{-21} \text{J}$,则 1mol 分子的平均平动能

$$\begin{aligned} \bar{E}_m &= 6.02 \times 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.0 \times 10^{-21} \text{J} \\ &= 1204 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

又因为

$$\begin{aligned} \bar{E}_m &= \frac{3}{2} RT \\ T &= \frac{2\bar{E}_m}{3R} = \frac{2 \times 1204 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{3 \times 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 96.54 \text{K}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad \frac{dN_E}{N} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{1.5} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) E^{\frac{1}{2}} dE \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{1}{\frac{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}} \times 96.54 \text{K}} \right]^{1.5} \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{1.98 \times 10^{-21}}{kT}\right) \times (1.98 \times 10^{-21})^{\frac{1}{2}} \times 0.04 \times 10^{-21} \\ &= 9.28 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

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).

$$\text{【解题过程】} \quad \frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv$$

代表速率介于 $v \sim v + dv$ 之间的分子占总分子数的分数.

题中要求分子速率在最概然速率 $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ 以及 $v_m + 0.1v_m$ 的分子在总分子中所占的分数.

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5} \exp\left[-\frac{m \cdot \frac{2kT}{m}}{2kT}\right] \cdot \frac{2kT}{m} \cdot \frac{1}{10} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \times 0.3679 \times \frac{1}{10} = 0.08.$$

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

- (1) $N_2(g)$ 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 $1.0m^3$ 的体积内, 分子的互碰频率。

【解题过程】 (1) $N_2(g)$ 分子的平均自由程只有一个分子移动; $\bar{l} = \frac{V_0}{z}$,

$$\text{若平均说来 } \bar{l} = \frac{V_0}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$$

又由理想气体状态方程 $pV_m = RT$

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \times 293K}{100 \times 10^3 Pa} = 0.024m^3$$

n 为单位体积内的分子个数

$$n = \frac{1}{0.024} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.47 \times 10^{25} m^{-3}$$

$$\bar{l} = \frac{0.707}{\pi d^2 n} = \frac{0.707}{3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times 2.47 \times 10^{25}} = 1.012 \times 10^{-7} m$$

$$\begin{aligned} (2) z' = \frac{v_2}{\bar{l}} &= \frac{1}{\bar{l}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{1}{1.012 \times 10^{-7} m} \times \sqrt{\frac{8 \times 8.314J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \times 293K}{3.14 \times 28 \times 10^{-3} \times \text{kg mol}^{-1}}} \\ &= 4.65 \times 10^9 s^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) z &= \frac{1}{2} n z' = \frac{1}{2} \times 2.47 \times 10^{25} m^{-3} \times 1m^3 \times 4.65 \times 10^9 s^{-1} \\ &= 5.74 \times 10^{34} s^{-1} \end{aligned}$$

11. 在一个容积为 $0.5m^3$ 的钢瓶内, 放有 $16kg$ 温度为 $500K$ 的 $CH_4(g)$, 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 $CH_4(g)$ 的常数 $a = 0.228Pa \cdot m^6 \cdot \text{mol}^{-2}$,

$$b = 0.427 \times 10^{-4} m^3 \cdot \text{mol}^{-1}, M(CH_4) = 16.0g \cdot \text{mol}^{-1}$$

【解题过程】 (1) 按理想气体状态方程

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1}{0.5m^3} \times \frac{16kg}{16 \times 10^{-3} kg \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.314J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot k^{-1} \times 500k = 8.314 \times 10^6 Pa$$

(2) 按 van der Waals 方程

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V_m - nb} - \frac{an^2}{V_m^2} \\ &= \frac{10^3 \text{mol} \times 8.314J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \times 500K}{0.5m^3 - 10^3 \text{mol} \times 10.427 \times 10^{-4} m^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.228Pa \cdot m^6 \cdot \text{mol}^{-2} (10^3 \text{mol})^2}{(0.5m^3)^2} = 8.178 \times 10^6 Pa \end{aligned}$$

12. 已知 $CO_2(g)$ 临界温度、临界压力和临界摩尔体积分别为: $T_c = 304.3K$, $p_c = 73.8 \times 10^5 Pa$, $V_{m,c} = 0.957dm^3$, 试计算:

(1) $CO_2(g)$ 的 van der Waals 常数 a, b 的值。

(2) $313K$ 时, 在容积为 $0.005m^3$ 的容器内含有 $0.1kgCO_2(g)$, 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。

【解题过程】 (1) $a = \frac{27 \cdot R^2 T_c^2}{64 \cdot p_c}$

$$= \frac{27 \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^2 \times (304.3 \text{ K})^2}{64 \times 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.366 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 304.3 \text{ K}}{8 \times 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}} = 42.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 要根据 van der Waals 方程

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

则得

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

$$= \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}}{0.005 \text{ m}^3} - \frac{0.366 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(2.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2}$$

$$= \frac{0.1 \text{ kg}}{44 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} - 4.29 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1.13 \times 10^3 \text{ kPa}$$

(3) 在与(2)相同的条件下,利用理想气体状态方程 $pV = nRT$,则得

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.1 \text{ kg}}{44 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}}{0.005 \text{ m}^3}$$

$$= 1.18 \times 10^3 \text{ kPa}$$

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。

【解题过程】 (1) 假设全体为理想气体,则根据理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad \text{写成} \quad V = \frac{nRT}{p} \quad \text{即} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\text{所以} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

则此时热膨胀系数与温度的倒数成正比。

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

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

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

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

因为

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

所以

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

则

$$\partial = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RV^2(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2}$$

14. NO(g) 和 CCl₄(g) 的临界温度分别为 177K 和 550K, 临界压力分别为 64.7 × 10⁵ Pa 和 45.5 × 10⁵ 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 300K 和 10 × 10⁵ Pa 的压力下, 哪一种气体更接近理想气体?

【解题过程】 (1) 由于 $a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$, 所以

$$\frac{a_{\text{NO}}}{a_{\text{CCl}_4}} = \frac{T_c(\text{NO}) \times p_c(\text{CCl}_4)}{T_c(\text{CCl}_4) \times p_c(\text{NO})} = \frac{(177\text{K})^2 \times 45.5 \times 10^5 \text{ Pa}}{(550\text{K})^2 \times 64.7 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.07$$

则 NO(g) 的 van der Waals 常数 a 较小.

$$(2) \text{ 又由于 } b = \frac{RT_c}{8p_c} \text{ 同理 } \frac{b_{\text{NO}}}{b_{\text{CCl}_4}} = \frac{T_c(\text{NO}) \times p_c(\text{CCl}_4)}{T_c(\text{CCl}_4) \times p_c(\text{NO})} = \frac{177\text{K} \times 45.5 \times 10^5 \text{ Pa}}{550\text{K} \times 64.7 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.23$$

则 CCl₄(g) 的 van der Waals 常数 b 较大.

(3) 由于临界体积 $V_{m,c} = 3b$, 又因为(2) 题中可知 CCl₄(g) 的 van der Waals 常数 b 较大, 同理可知 CCl₄(g) 的临界体积较大.

(4) 解题思路: 同在 300K, 10 × 10⁵ Pa 的条件下, 分别求出两种气体的对比压力与对比温度, 再根据压缩因子图求出两种气体各自的压缩因子(Z), Z 的数值越接近 1, 则该气体在此条件下越接近理想气体.

$$\pi_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}}{p_c} = \frac{10 \times 10^5 \text{ Pa}}{64.7 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.15$$

$$\tau_{\text{NO}} = \frac{T_{\text{NO}}}{T_c} = \frac{300}{177} = 1.7$$

根据压缩因子图, 则 $Z_{\text{NO}} \approx 1$

$$\pi(\text{CCl}_4) = \frac{p(\text{CCl}_4)}{p_c} = \frac{10 \times 10^5 \text{ Pa}}{45.5 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.2$$

$$\tau(\text{CCl}_4) = \frac{t(\text{CCl}_4)}{T_c} = \frac{300}{550} = 0.5$$

根据压缩因子图, 则 $Z(\text{CCl}_4)$ 与 1 相差较多.

通过比较压缩因子图, 则在 300K, 10 × 10⁵ Pa 条件下, NO(g) 接近理想气体.

15. 273K 和 100kPa 时, 有 1mol 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.

【解题过程】 由于气体符合 Virial 型状态方程 $pV = A + Bp + Cp^2$

利用前两项式求解 $pV = RT + Bp$

$$V_m = \frac{RT}{p} + B$$

$$= \frac{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\text{K}}{100 \times 10^3 \text{Pa}} + 2 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22.7 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

则 1mol 该气体的体积为 $22.7 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 。

16. 373K 时 1.0kgCO₂(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。

【解题过程】 (1) 利用理想气体状态方程式 $pV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1.0\text{kg}}{44 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373\text{K}}{5.07 \times 10^6 \text{Pa}} = 0.014\text{m}^3$$

(2) 由表可查 CO₂(g) 临界温度, 临界压力分别为

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

$$\pi = \frac{p}{p_c} = \frac{5.07 \times 10^6 \text{Pa}}{73.8 \times 10^5 \text{Pa}} = 0.7; \tau = \frac{T}{T_c} = \frac{373\text{K}}{304.3\text{K}} = 1.2$$

根据压缩因子图得 $Z = 0.88$ 。

又因为 $pV_m = ZRT$, 则

$$V_m = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.88 \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373\text{K}}{5.07 \times 10^6 \text{Pa}} = 5.38 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V = nV_m = \frac{1.0\text{kg}}{44 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 5.38 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.012\text{m}^3$$

17. 在 273K 时, 1molN₂(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, 并比较所和数值的大小。

(1) 用理想气体状态方程。

(2) 用 van der Waals 气体状态方程。

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

【解题过程】 (1) 根据理想气体状态方程 $pV = nRT$, 则

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\text{K}}{7.03 \times 10^{-5} \text{m}^3} = 3.2 \times 10^7 \text{Pa}$$

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

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

查表可知 N₂(g): $a = 0.1368\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.386 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$p = \frac{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\text{K}}{(7.03 \times 10^{-5} - 0.386 \times 10^{-4}) \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.1368\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(7.03 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2}$$

$$= 4.39 \times 10^7 \text{Pa}$$

(3) 查表可知 N₂(g): $p_c = 33.9 \times 10^5 \text{Pa}$, $T_c = 126.1\text{K}$