 学府考研
十年专注·只做考研

物理化学

考点精讲及复习思路

◎ 张黎 编

物理化学全程答疑



下载答疑APP

揭示考研命题规律 & 紧扣考试要点难点
详析教材经典习题 & 附赠名师点拨视频

西北工业大学出版社

 **学府考研**
十年专注·只做考研

WULI HUAXUE KAODIAN JINGJIANG JI FUXI SILU

物理化学考点精讲及复习思路

张黎 编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书共分为12章,每章分为考情分析(考试概况、命题规律、考点清单及复习建议)、考点精要、易错辨析及习题精讲4个部分。考情分析对部分重点院校的物理化学历年考试大纲和真题进行了分析与概述;考点精要讲述了各章的知识,并将其划分为一般考点和重要考点;易错辨析主要通过了解题过程中易出现的思维误区和疑难疏漏的分析指正,深化读者对知识的理解;习题精讲部分力求使学生清楚每道习题的答案,并做到举一反三。本书内容丰富、结构合理、重点突出。

本书可作为备战研究生入学考试的学生的辅导用书,也可供从事本专业教学的教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学考点精讲及复习思路 / 张黎编. — 西安:西北工业大学出版社, 2017.7
ISBN 978-7-5612-5461-5

I. ①物… II. ①张… III. ①物理化学—研究生—入学考试—自学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 179031 号

策划编辑:杨 军

责任编辑:张珊珊

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西思维印务有限公司

开 本:787 mm × 1 092 mm 1/16

印 张:22

字 数:452 千字

版 次:2017 年 7 月第 1 版 2017 年 7 月第 1 次印刷

定 价:59.80 元

风雨考研路 学府伴你行

“学府考研”是学府教育旗下专业从事考研辅导的品牌！

“学府考研”是一个为实现人生价值和理想而欢聚一堂的团队。2006年从30平方米办公室起步,历经十年,打造了一个考研培训行业的领军品牌。如今学府考研已发展成为集考研培训、图书编辑、在线教育为一体的综合性教育机构,扎根陕西,服务全国。

学府考研的辅导体系满足了考研学子不同层面的需求,主要以小班面授教学、全日制考研辅导、网络小班课为核心,兼顾大班教学、专业课一对一辅导等多层次辅导。学府考研在教学中的“讲、练、测、评、答”辅导体系,解决了考研辅导“只管教,不管学”的问题,保证学员在课堂上听得懂,课下会做题。通过定期测试,掌握学员的学习进度,安排专职教师答疑,保证学习效果。总结多年教学实践经验,学府考研逐渐形成了稳定的辅导教学体系,尽量做到一个学员一套学习计划、一套辅导方案,大大降低了学员考取目标院校的难度。在公共课教学方面,实现零基础教学;在专业课方面,建立了遍及全国各大高校的研究生专业信息资源库,解决考生跨院校、跨专业造成的信息不对称、复习资料缺乏等难题。

“学府考研”的使命是帮助每一个信任学府的学员都能考上理想院校。

学府文化的核心是“专注文化”。

“十年专注,只做考研”。因为专业,所以深受万千考研学子信赖!

“让每一个来这里的考研学子都成为成功者。”正是这种责任,让学府考研快速成为考生心目中当仁不让的必选品牌。

人生能有几回搏,三十年太长,只争朝夕!

同学们,春华秋实,为了实现理想,努力吧!

学府考研 | 全国统一客服电话 | 400-090-8961 |
总 部 | 陕西·西安友谊东路75号新红锋大厦三层

学府官方微博



学府官方微信



致学府图书用户

亲爱的学府图书用户：

您好！欢迎您选择学府图书，感谢您信任学府！

“学府图书”是学府考研旗下专业从事考研教辅图书研发的图书公司！

为了更好地为您提供“优质教学、始终如一”的服务，对于您所提出的宝贵意见与建议，我们向您深表感谢！

若我们的图书质量或服务未达到您的期望，敬请您通过以下联系方式进行告知。我们珍视并诚挚地感谢您的反馈，谢谢您！

在此祝您学习愉快！

学府图书全国统一客服电话：400-090-8961

学府图书质量及服务监督电话：15829918816

学府图书总经理投诉电话：张城 18681885291 投诉必复！

您也可将信件投入此邮箱：34456215@qq.com 来信必回！

图书微博



图书微信



图书微店



前 言

物理化学是化学(包括与化学有关的)各专业的一门重要的基础课程。它研究的是各类物理化学过程所遵循的普遍性的规律,掌握这些规律,对其他相关课程的学习有很大的帮助。所以,物理化学历来受到各相关专业的教师及学生的重视,且是硕士研究生入学考试的一门重要课程。

物理化学所涉及的内容非常广泛,并且理论性强,内容较抽象,是化学、化工专业中比较难学的一门基础理论课程。从多年的教学经验来看,在学习物理化学的过程中,学生对课程内容的理解、公式的应用、习题的解答等方面不容易掌握。为了帮助考生更好地准备硕士研究生物理化学入学考试,笔者以天津大学物理化学教研室编著的《物理化学》(第五版)为蓝本,编写本书。

本书共分为12章,每章包括以下4个部分。

(1)考情分析:该部分包含4个栏目,以章为单位进行总体的分析与概述。

考试概况:根据教材、研究生入学考试大纲和历年考题,分析各章在考试中所占比例、题型等,引导学生宏观把控学习的方向。

命题规律:参考历年各高校的考研真题,分析并总结各章中的知识点在历年考研试题中的考查形式,分析各知识点的命题规律。

考点清单:将各章的知识点逐一列出,让学生在复习过程中快速了解各章的复习要点,达到事半功倍的效果。

复习建议:分析总结各章知识的复习方法,指导读者全面复习各知识点。

(2)考点精要:将各章的知识点按照一般考点和重要考点进行划分,对每个知识点进行详细的概念辨析和原理阐释。其中,重要考点给出复习思路和大量的例题,同时每道例题都尽可能给出最为详细的解题过程,这样不仅能够加深考生对考点的记忆,同时也避免考生在高度紧张的复习过程中,因查找一些记忆模糊的知识或原理,耗费大量时间而影响学习效率。最后,对部分典型例题给出技巧点拨或思路拓展,帮助学生达到举一反三的复习效果。

(3)易错辨析:笔者结合多年教学的实践经验,通过对解题过程中易出现的思维误区和疑难疏漏的分析指正,进一步深化读者对知识的认识和理解。

(4) 习题精讲: 本书中的习题大部分精选于原教材中的课后习题, 可满足考生的复习需求。

本书既可供学习物理化学和准备参加硕士研究生入学考试的学生使用, 也可供讲授物理化学这门课程的教师使用。

由于水平有限, 书中难免存在疏漏之处, 敬请各位读者不吝赐教, 批评指正。

编者

2017年2月

目 录

第一章 气体的 pVT 关系	1
考情分析	1
考点精要	2
习题精讲	12
第二章 热力学第一定律	20
考情分析	20
考点精要	21
易错辨析	39
习题精讲	41
第三章 热力学第二定律	57
考情分析	57
考点精要	58
易错辨析	75
习题精讲	80
第四章 多组分系统热力学	103
考情分析	103
考点精要	104
易错辨析	117
习题精讲	118
第五章 化学平衡	125
考情分析	125
考点精要	126
易错辨析	141
习题精讲	142
第六章 相平衡	151
考情分析	151
考点精要	152
易错辨析	176

习题精讲	178
第七章 电化学	186
考情分析	186
考点精要	187
易错辨析	202
习题精讲	205
第八章 量子力学基础	217
考情分析	217
考点精要	218
易错辨析	231
习题精讲	232
第九章 统计热力学初步	235
考情分析	235
考点精要	236
易错辨析	252
习题精讲	253
第十章 界面现象	259
考情分析	259
考点精要	260
易错辨析	272
习题精讲	274
第十一章 化学动力学	281
考情分析	281
考点精要	282
易错辨析	306
习题精讲	306
第十二章 胶体化学	323
考情分析	323
考点精要	324
易错辨析	336
习题精讲	337
参考文献	341

第一章

气体的 pVT 关系

考情分析

考试概况

本章在考研试题中所占的比例一般在 5% 左右。考试题型以选择题、填空题为主,偶尔有证明题以及计算题。本章可以单独命题,也可融入其他章节内容,如热力学第一定律中的“有气体参与的化学平衡的计算”中就融有本章内容。本章重点是:掌握理想气体和真实气体的模型,掌握用理想气体方程式或实际气体方程式求解气体的 p, V, T 等参数。

命题规律

本章在往年的考试中,考试题型紧扣大纲,难易得当,选择题、填空题的比例基本上变化不大。其他题型时有出现:有些高校会将一些概念性的知识以判断题的形式考查,如果把握不准,就容易出错;有些高校会以证明题或计算题的形式出题,如果不能灵活地和其他知识点结合、进行准确的公式推导,就会失分。理想气体状态方程、低压气体的实验规律、气体分子运动模型、实际气体与理想气体的差别、实际气体状态方程等是这一章的考点。

考点清单

- (1) 理想气体及理想气体状态方程。
- (2) 气体分子运动论与理想气体的压力和温度。
- (3) 理想气体混合物和低压实际气体的几个经验规律。
- (4) 真实气体的液化及临界参数。
- (5) 真实气体及其状态方程。
- (6) 对应状态原理及普遍化压缩因子图。

复习建议

本章主要介绍有关理想气体和真实气体 pVT 性质的状态函数,可用于求解气体的 p, V, T 等参数,并且在后续有关气体计算的部分还会用到。要学习好本章内容,应从以下两个方面着手:

(1) 明确理想气体是用于理论研究时的抽象气体,它假定气体分子之间没有相互作用力,气体分子本身不占有体积。理想气体状态方程的形式简单,是研究真实气体 pVT 性质的基础,

也可用于低压下真实气体的近似计算。理想气体混合物的道尔顿分压定律和阿马加分体积定律在有关气体的各种计算中经常用到,要熟练掌握。

(2)明确由于真实气体分子本身占有体积,具有相互作用,故真实气体会发生液化,并具有临界性质,真实气体的 pVT 性质往往偏离理想气体。掌握如何对理想气体状态方程进行修正,以得到描述真实气体 pVT 性质的状态函数。了解范德华方程、维里方程中的各种参数及压缩因子的物理意义。掌握对应状态原理,会用普遍化压缩因子图解决实际问题。注意在压力趋于零时,真实气体的状态方程均可还原为理想气体状态方程。

..... 考点精要

考点1 理想气体及理想气体状态方程 (重要)



扫一扫,看视频

1. 理想气体

若气体 p, V, T 在任何条件下均服从理想气体状态方程式,即 $pV = nRT$ 时,这种气体即为理想气体。理想气体具有以下特点:

- ①理想气体分子间无相互作用力,分子本身没有体积;
- ②理想气体客观是不存在的,低压的真实气体可看作理想气体。

2. 理想气体状态方程式

$$pV = nRT \text{ 或 } pV_m = \frac{pV}{n} = RT$$

式中 p, V, T, n 的单位分别为 $\text{Pa}, \text{m}^3, \text{K}, \text{mol}$; $V_m = V/n$, V_m 称为气体的摩尔体积,单位为 m^3/mol ; $R = 8.314\ 472\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,称为摩尔气体常数。

复习思路

了解理想气体的概念和模型。注意理想气体模型是在研究低压气体性质时导出的,在用于实际情况时,会由于压力的不同产生偏差,压力越小,偏差越小。可将理想气体看作是压力趋于零时的极限情况。

在应试时,必须掌握如何利用理想气体状态方程求解气体的 p, V, T 参数。

【例1】用管道输送天然气,当输送压力为200 kPa,温度为25 °C时,管道内天然气的密度为多少?假设天然气可看作纯甲烷。

【解析】设甲烷为理想气体,因甲烷的摩尔质量 $M = 16.04 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,由理想气体状态方程可得

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{200 \times 10^3\ \text{Pa} \times 16.04 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (25 + 273.15)\ \text{K}} = 1.294\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

技巧点拨

- ①在物理化学的计算过程中,一定要注意各物理量的单位,在计算中注意单位的统一;
- ②在计算时应使用热力学温度。热力学温度与摄氏温度的换算公式是 $T/K = t/^\circ\text{C} + 273.15$ 。

【例2】气柜内有 121.6 kPa、27 °C 的氯乙烯 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) 气体 300 m^3 , 若以每小时 90 kg 的流量输往使用车间, 试问输完气体要用多少小时?

【解析】设氯乙烯为理想气体, 气柜内氯乙烯的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{121.6 \times 10^3 \times 300}{8.314 \times 300.15} \text{ mol} = 14\,618.623 \text{ mol}$$

每小时 90 kg 的流量折合成摩尔数为

$$v = \frac{90 \times 10^3}{M_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}}} = \frac{90 \times 10^3}{62.45} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} = 1\,441.153 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$n/v = (14\,618.623 \div 1\,441.153) \text{ h} = 10.144 \text{ h}$$

【例3】一抽成真空的球形容器, 质量为 25.000 0 g。充以 4 °C 水之后, 总质量为 125.000 0 g。若改用充以 25 °C、13.33 kPa 的某碳氢化合物气体, 则总质量为 25.016 3 g。试估算该气体的摩尔质量。

【解析】容器的容积 $V = \frac{m}{\rho_{\text{H}_2\text{O}(l)}} = \frac{125.000\,0 - 25.000}{1} \text{ cm}^3 = 100.000\,0 \text{ cm}^3$

$$n = m/M = pV/RT$$

$$M = \frac{RTm}{pV} = \frac{8.314 \times 298.15 \times (25.016\,3 - 25.000\,0)}{13\,330 \times 10^{-4}} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 30.31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【例4】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) 隔板抽去前后, H_2 及 N_2 的摩尔体积是否相同?

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

【解析】(1) 抽隔板前两侧压力均为 p , 温度均为 T 。

$$p_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{3 \text{ dm}^3} = p_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2} RT}{1 \text{ dm}^3} = p \tag{1}$$

得

$$n_{\text{H}_2} = 3n_{\text{N}_2}$$

而抽去隔板后, 体积为 4 dm^3 , 温度为 T , 所以压力为

$$p = \frac{nRT}{V} = (n_{N_2} + 3n_{N_2}) \frac{RT}{4 \text{ dm}^3} = \frac{4n_{N_2}RT}{4 \text{ dm}^3} = \frac{n_{N_2}RT}{1 \text{ dm}^3} \quad (2)$$

比较式(1)(2), 可见抽去隔板后两种气体混合后的压力仍为 p 。

(2) 抽隔板前, H_2 的摩尔体积为 $V_{m,H_2} = RT/p$, N_2 的摩尔体积 $V_{m,N_2} = RT/p$

抽去隔板后

$$n_{H_2} = 3n_{N_2}$$

$$V_{\text{总}} = n_{H_2} V_{m,H_2} + n_{N_2} V_{m,N_2} = nRT/p = (3n_{N_2} + n_{N_2})RT/p = \frac{3n_{N_2}RT}{p} + \frac{n_{N_2}RT}{p}$$

所以有

$$V_{m,H_2} = RT/p, V_{m,N_2} = RT/p$$

可见, 隔板抽去前后, H_2 及 N_2 的摩尔体积相同。

$$(3) y_{H_2} = \frac{3n_{N_2}}{n_{N_2} + 3n_{N_2}} = \frac{3}{4}, y_{N_2} = \frac{1}{4}$$

$$p_{H_2} = y_{H_2}p = \frac{3}{4}p, p_{N_2} = y_{N_2}p = \frac{1}{4}p$$

所以有

$$p_{H_2} : p_{N_2} = \frac{3}{4}p : \frac{1}{4}p = 3:1$$

$$V_{H_2} = y_{H_2}V = \frac{3}{4} \times 4 \text{ dm}^3 = 3 \text{ dm}^3$$

$$V_{N_2} = y_{N_2}V = \frac{1}{4} \times 4 \text{ dm}^3 = 1 \text{ dm}^3$$

考点2 气体分子运动论与理想气体的压力和温度 (一般)

1. 气体分子运动论假设

- (1) 气体是由大量分子组成的, 气体分子可看作是没有体积的质点或硬球;
- (2) 气体分子处于永不停息的无规则热运动中, 并均匀地分布在整个容器中;
- (3) 除了相互碰撞的瞬间, 气体分子之间无相互作用;
- (4) 气体分子之间以及气体分子与器壁的碰撞均为弹性碰撞。

2. 理想气体的压力

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} m u^2$$

式中的 u 为根均方速率, $u = \sqrt{v^2}$ 。

3. 理想气体的温度

$$E_t = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} kT$$

式中的 k 为玻尔兹曼常数 ($k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)。从公式可以看出, 热力学温度是气体平均平动能的量度, 它标志着物质内部分子无规则运动的剧烈程度。

复习思路

了解理想气体分子运动的微观模型。注意：在气体分子运动论中，无论是单原子还是多原子分子，均被视为质点，所以只有平动；实际上，在多原子分子中，无规则运动还包括转动和振动等内部运动。在更严格的统计理论中，温度是气体分子平均动能的量度，而非仅涉及平动动能。

在应试时，主要考查对理想气体分子运动微观模型的掌握，以及通过温度进行气体分子平均动能的计算。

【例1】298 K时，1 mol 理想气体的平动能近似等于()。

【解析】 $\bar{E}_{t,m} = L \bar{E}_t = \frac{3}{2} LkT = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8.314 \times 298 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 3716.358 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

【答案】3716.358 J · mol⁻¹

【例2】若定义 $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 为恒压体积膨胀系数， $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 为恒温压缩系数，对于理想气体， $\alpha_V = ()$ ， $\kappa_T = ()$ 。

【解析】根据理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

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

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial (nRT/p)}{\partial p} \right]_T = -\frac{1}{V} \cdot \frac{nRT}{p^2} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{V}{p} = -\frac{1}{p}$$

【答案】 $\alpha_V = \frac{1}{T}$ ， $\kappa_T = -\frac{1}{p}$

技巧点拨

对于这类求算偏微分的题目，一定要注意推导过程准确无误。

考点三 理想气体混合物和低压实际气体的几个经验规律 (一般)

1. 只适用于理想气体和近似用于低压实际气体的几个定律(严格说法)

玻义耳-马利奥特定律：定温下， $pV = C$ 。一定量的气体，定温下，其体积与压力成反比。

查理-盖-吕萨克定律：定压下， $V = CT$ 。一定量的气体，定压下，其体积与温度成正比。

阿伏伽德罗定律：同温同压下，同体积的各种气体含有相同的分子数。

道尔顿定律： $p = \sum_B p_B$ 。混合气体的总压等于各组分气体分压之和。这里所谓的分压是指各组分气体单独存在于混合气体的温度和体积时具有的压力。

阿马伽分体积定律： $V = \sum_B V_B^*$ 。混合气体的总体积等于各组分气体分体积之和。这里所谓的分体积，是指各组分气体单独存在于混合气体的温度和压力时具有的体积。

2. 理想气体混合物状态方程

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

式中的 $\bar{M}_{\text{mix}} = m/n = \sum_B m_B / \sum_B n_B = \sum_B y_B M_B$, 是混合物的摩尔质量。

【例1】在一个 10 dm^3 的容器中, 有 1.258 g 的氢气和 3.126 mol 的氮气, 求容器中各气体的摩尔分数和 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时各气体的分压力。

【解析】已知 $M(\text{H}_2) = 2.016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{N}_2) = 28.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{1.258}{2.016} \text{ mol} = 0.6240 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{3.126}{28.01} \text{ mol} = 0.1116 \text{ mol}$$

$$n_{\text{总}} = n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) = 0.7356 \text{ mol}$$

$$y(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{n_{\text{总}}} = 0.1517, y(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n_{\text{总}}} = 0.8483$$

$$p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{V} = \frac{0.7356 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{10 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 182342 \text{ Pa} = 182.342 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = p_{\text{总}} \times y(\text{H}_2) = 182.342 \text{ kPa} \times 0.8483 = 154.681 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = p_{\text{总}} - p(\text{H}_2) = 27.661 \text{ kPa}$$

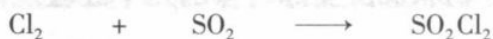
【例2】在 2.6 dm^3 的真空容器中, 装入 5.25 g Cl_2 和 4.82 g SO_2 。 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Cl_2 和 SO_2 部分反应生成 SO_2Cl_2 , 假如容器压力为 201.235 kPa , 求平衡时各气体的分压力。

【解析】设平衡时 SO_2Cl_2 的物质的量为 $x \text{ mol}$ 。已知

$$T = 463.15 \text{ K}, V = 2.6 \text{ dm}^3, p = 201.235 \text{ kPa}$$

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{m(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2)} = \frac{5.25}{70.905} \text{ mol} = 0.07404 \text{ mol}$$

$$n(\text{SO}_2) = \frac{m(\text{SO}_2)}{M(\text{SO}_2)} = \frac{4.82}{64.065} \text{ mol} = 0.07524 \text{ mol}$$



$$n(\text{平衡})/\text{mol} \quad 0.07404 - x \quad 0.07524 - x \quad x$$

$$n_{\text{总}} = 0.14928 - x = \frac{pV}{RT} = \frac{201.235 \times 2.6 \times 10^{-3}}{8.314 \times 463.15} \text{ mol} = 0.1359 \text{ mol}$$

$$n(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = x = 0.01338 \text{ mol}, n(\text{Cl}_2) = 0.06066 \text{ mol}, n(\text{SO}_2) = 0.06186 \text{ mol}$$

$$y(\text{SO}_2) = \frac{n(\text{SO}_2)}{n_{\text{总}}} = 0.4552, y(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{SO}_2\text{Cl}_2)}{n_{\text{总}}} = 0.09845$$

平衡时各气体分压

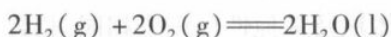
$$p(\text{Cl}_2) = p_{\text{总}} y(\text{Cl}_2) = 201.235 \text{ kPa} \times 0.4464 = 89.83 \text{ kPa}$$

$$p(\text{SO}_2) = p_{\text{总}} y(\text{SO}_2) = 201.235 \text{ kPa} \times 0.4552 = 91.60 \text{ kPa}$$

$$p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = p_{\text{总}} - p(\text{SO}_2) - p(\text{Cl}_2) = 19.81 \text{ kPa}$$

【例3】使32 mL的 CH_4 、 H_2 和 N_2 的气体混合物与61 mL的 O_2 充分燃烧,残余气体的体积为34.5 mL,其中24.1 mL被烧碱溶液吸收,试确定混合气体中 CH_4 、 H_2 和 N_2 的体积分数(所有体积都在相同室温和相同压力条件下测得)。

【解析】 CH_4 、 H_2 和 N_2 的反应式分别为



设过量氧气的体积为 V_{O_2} ,由题意得

$$V_{\text{CH}_4} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2} = 32 \text{ mL} \quad (1)$$

$$V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2} = (34.5 - 24.1) \text{ mL} = 10.4 \text{ mL} \quad (2)$$

从反应方程式中 CH_4 、 H_2 与 O_2 的配比可知

$$2V_{\text{CH}_4} + \frac{1}{2}V_{\text{H}_2} + V_{\text{O}_2} = 61 \text{ mL} \quad (3)$$

由于残余气体中可被碱液吸收的气体为 CO_2 ,故

$$V_{\text{CH}_4} = V_{\text{CO}_2} = 24.1 \text{ mL}$$

$$(3) \text{式可变换为} \quad \frac{1}{2}V_{\text{H}_2} + V_{\text{O}_2} = (61 - 2 \times 24.1) \text{ mL} = 12.8 \text{ mL} \quad (3')$$

将式(2)(3')联立,得

$$\frac{1}{2}V_{\text{H}_2} - V_{\text{N}_2} = (12.8 - 10.4) \text{ mL} = 2.4 \text{ mL} \quad (4)$$

将式(1)(4)联立,得

$$\frac{3}{2}V_{\text{H}_2} = 10.3 \text{ mL}$$

最后得

$$V_{\text{H}_2} = 6.87 \text{ mL}, V_{\text{N}_2} = 1.03 \text{ mL}$$

原始混合气体体积分数为

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{24.1}{32} \times 100\% = 75.3\%$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{6.87}{32} \times 100\% = 21.5\%$$

$$y_{\text{N}_2} = \frac{1.03}{32} \times 100\% = 3.2\%$$

技巧点拨

在涉及气体混合物的计算时,特别是类似本题的,需要考生能将所学过的化学知识与之联系。注意 N_2 在常规条件下不与 O_2 反应,且不溶于水,而能被碱液吸收的气体为 CO_2 ,并且注意到反应方程式中各物质之间的配比。这种考题在理综中更容易出现。

考点4 真实气体的液化及临界参数 (重要)



扫一扫,看视频

在一定的条件下,真实气体可以被液化。气体能够被液化时所允许的 p, V, T 参数称为临界参数,分别记为 p_c, V_c, T_c 。临界温度是气体能够液化所允许的最高温度;临界压力是临界温度下使气体液化的最低压力;在临界温度和压力下,物质的摩尔体积称为临界摩尔体积。由这三个参数决定的真实气体的 $p - V_m$ 恒温图(见图 1-2)上的点称为临界点。在临界点,气液两相的摩尔体积及其他性质完全相同,相界面消失,气、液态合为一相,称为临界状态。临界点应满足的条件为:

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

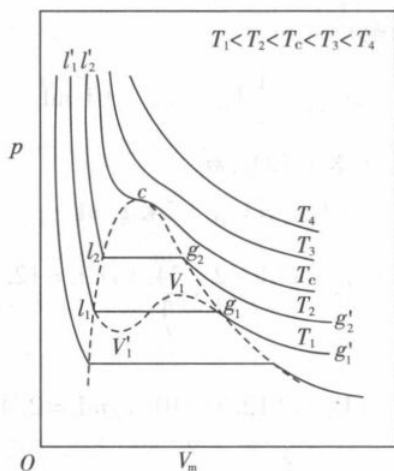


图 1-2 真实气体 $p - V_m$ 等温线示意图

超临界状态:温度与压力都略高于临界点的状态。

超临界流体的特性:密度大,有一定的溶解性能。在恒温变压或恒压变温时(温度或压力稍有变化),体积就有很大变化,溶解性能也有变化。

复习思路

掌握对真实气体的 $p - V_m$ 恒温图的解析。要求:对真实气体 $p - V_m$ 等温线示意图中 $T > T_c, T = T_c, T < T_c$ 三种情况下的曲线形状要熟记。考生在应试时应明确图线上各个重要状态点的物理意义,能够对给出的真实气体的 $p - V_m$ 恒温图进行详细分析。

【例 1】在临界点处等温线的一阶、二阶偏导数,即 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = (\quad)$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = (\quad)$ 。

【解析】本题考查的是临界点的性质,需牢记。

【答案】0,0

【例 2】在临界状态下,任何真实气体在宏观上的特征是()。

【答案】气相和液相之间的相界面消失