

国内外经典教材辅导系列·理工类

# 天津大学物理化学教研室《物理化学》

—— (第6版) ——

## 笔记和课后习题 (含考研真题) 详解

主编：圣才考研网  
www.100xuexi.com

**赠** 超值大礼包

◆ 本书电子书 (手机版、电脑版)

说明：购书即可免费享受一个月大礼包增值服务；  
手机扫码 (本书右上角) 免费领取本书大礼包。

国内外经典教材辅导系列·理工类

# 天津大学物理化学教研室《物理化学》 (第6版)

笔记和课后习题(含考研真题)详解

主编：壹才考研网

[www.100xuexi.com](http://www.100xuexi.com)



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

## 内 容 提 要

本书是“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材《物理化学》(第6版)(天津大学物理化学教研室编,高等教育出版社)的学习辅导书。本书遵循第6版的章目编排,共分为12章,每章由三部分组成:第一部分为复习笔记,总结本章的重难点内容;第二部分为课后习题详解,对第6版的习题进行了详细的分析和解答;第三部分为名校考研真题详解,精选名校考研真题,并提供了详细的解答。

购书即可免费享受一个月大礼包增值服务【本书电子书(手机版、电脑版)】。手机扫码(本书封面右上角)免费领取本书大礼包。

### 图书在版编目(CIP)数据

天津大学物理化学教研室《物理化学》(第6版)笔记和课后习题(含考研真题)详解/圣才考研网主编.  
—北京:中国石化出版社,2018.2  
(国内外经典教材辅导系列)  
ISBN 978-7-5114-3696-2

I. ①天… II. ①圣… III. ①物理化学-研究生-入学考试-自学参考资料 IV. ①064

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第022986号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号  
邮编:100020 电话:(010)59964500  
发行部电话:(010)59964526  
<http://www.sinopec-press.com>  
E-mail:press@sinopec.com  
湖北华锦印务有限公司印刷  
全国各地新华书店经销

\*

787×1092毫米16开本23.75印张600千字  
2018年10月第1版 2018年10月第1次印刷  
定价:78.00元

# 国内外经典教材辅导系列·理工类

## 编 委 会

主编：圣才考研网([www.100xuexi.com](http://www.100xuexi.com))

编委：胡 辉 赵芳微 邱亚辉 娄旭海 张月华

黄 顺 汪 乐 涂幸运 李 雪 段承先

倪彦辉 万军辉 肖 娟 匡晓霞 余小刚

类工理·匠系是融林博典我代内国

## 序 言

我国各大院校一般都把国内外通用的权威教科书作为本科生和研究生学习专业课程的参考教材,这些教材甚至被很多考试(特别是硕士和博士研究生招生考试)和培训项目作为指定参考书。为了帮助读者更好地学习专业课,我们有针对性地编著了一套与国内外教材配套的复习资料,并提供配套的名师讲堂、电子书和题库。

天津大学物理化学教研室主编的《物理化学》(第6版)(高等教育出版社)是我国高校采用较多的物理化学权威教材之一。作为该教材的学习辅导书,本书具有以下几个方面的特点:

1. 整理名校笔记,浓缩内容精华。在参考了国内外名校名师讲授该教材的课堂笔记基础上,本书每章的复习笔记部分对该章的重难点进行了整理,因此,本书的内容几乎浓缩了配套教材的知识精华。

2. 解析课后习题,提供详尽答案。本书参考大量物理化学相关资料,对天津大学物理化学教研室《物理化学》(第6版)的习题进行了详细的分析和解答。

3. 精选考研真题,巩固重难点知识。为了强化对重要知识点的理解,本书精选了部分名校的考研真题,并提供详细的解答。所选考研真题基本涵盖了各个章节的考点和难点。

购书即可免费享受一个月大礼包增值服务【本书电子书(手机版、电脑版)】。手机扫码(本书封面右上角)免费领取本书大礼包。

圣才考研网([www.100xuexi.com](http://www.100xuexi.com))是圣才学习网旗下的考研考博专业网站,提供全国各高校理工类专业考研考博辅导班【一对一辅导(面授/网授)、网授精讲班等】、电子书、题库(免费下载,送手机版)、全套资料(历年真题及答案、笔记讲义等)、理工类国内外经典教材名师讲堂、考研教辅图书等。

考研辅导: [kaoyan.100xuexi.com](http://kaoyan.100xuexi.com)(圣才考研网)

官方总站: [www.100xuexi.com](http://www.100xuexi.com)(圣才学习网)

圣才学习网编辑部

# 目 录

第1章 气体的 $pVT$ 关系 .....	( 1 )
1.1 复习笔记 .....	( 1 )
1.2 课后习题详解 .....	( 3 )
1.3 名校考研真题详解 .....	( 12 )
第2章 热力学第一定律 .....	( 15 )
2.1 复习笔记 .....	( 15 )
2.2 课后习题详解 .....	( 20 )
2.3 名校考研真题详解 .....	( 42 )
第3章 热力学第二定律 .....	( 50 )
3.1 复习笔记 .....	( 50 )
3.2 课后习题详解 .....	( 54 )
3.3 名校考研真题详解 .....	( 87 )
第4章 多组分系统热力学 .....	( 105 )
4.1 复习笔记 .....	( 105 )
4.2 课后习题详解 .....	( 111 )
4.3 名校考研真题详解 .....	( 125 )
第5章 化学平衡 .....	( 133 )
5.1 复习笔记 .....	( 133 )
5.2 课后习题详解 .....	( 136 )
5.3 名校考研真题详解 .....	( 153 )
第6章 相平衡 .....	( 169 )
6.1 复习笔记 .....	( 169 )
6.2 课后习题详解 .....	( 176 )
6.3 名校考研真题详解 .....	( 194 )
第7章 电化学 .....	( 205 )
7.1 复习笔记 .....	( 205 )
7.2 课后习题详解 .....	( 211 )
7.3 名校考研真题详解 .....	( 229 )
第8章 量子力学基础 .....	( 250 )
8.1 复习笔记 .....	( 250 )
8.2 课后习题详解 .....	( 256 )
8.3 名校考研真题详解 .....	( 259 )
第9章 统计热力学初步 .....	( 261 )

9.1	复习笔记 .....	(261)
9.2	课后习题详解 .....	(269)
9.3	名校考研真题详解 .....	(280)
<b>第10章</b>	<b>界面现象</b> .....	(283)
10.1	复习笔记 .....	(283)
10.2	课后习题详解 .....	(287)
10.3	名校考研真题详解 .....	(294)
<b>第11章</b>	<b>化学动力学</b> .....	(302)
11.1	复习笔记 .....	(302)
11.2	课后习题详解 .....	(309)
11.3	名校考研真题详解 .....	(342)
<b>第12章</b>	<b>胶体化学</b> .....	(359)
12.1	复习笔记 .....	(359)
12.2	课后习题详解 .....	(364)
12.3	名校考研真题详解 .....	(369)

# 第1章 气体的 $pVT$ 关系

## 1.1 复习笔记

### 一、理想气体

理想气体是指在任何温度、压力下符合理想气体模型，或服从理想气体状态方程的气体。

#### 1. 理想气体模型的微观特征

(1) 分子间无相互作用力；(2) 分子本身不占有体积。

#### 2. 理想气体状态方程为

$$pV = (m/M)RT = nRT$$

$$\text{或 } pV_m = p(V/n) = RT$$

式中， $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$  的单位分别为 Pa， $m^3$ ，K 和 mol； $V_m = V/n$ ，称为气体的摩尔体积，单位为  $m^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $R$  称为摩尔气体常数，适用于所有气体，其值为  $8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

该方程适用于理想气体，近似地适用于低压的真实气体。

### 二、理想气体混合物

#### 1. 混合物的组成表示

(1) 物质 B 的摩尔分数  $x$  或  $y$  定义为

$$x_B (\text{或 } y_B) \stackrel{\text{def}}{=} n_B / \sum_A n_A$$

式中， $\sum_A n_A$  表示混合气体总的物质的量。

一般用  $y_B$  表示气体混合物的摩尔分数，用  $x_B$  表示液体混合物的摩尔分数。

(2) 物质 B 的体积分数定义为

$$\varphi_B \stackrel{\text{def}}{=} y_B V_{m,B}^* / \left( \sum_A y_A V_{m,A}^* \right)$$

式中， $V_{m,B}^*$  表示在一定  $T$ 、 $p$  下纯气体 B 的摩尔体积； $\sum_A y_A V_{m,A}^*$  为在一定  $T$ 、 $p$  下混合之前各纯组分体积的总和。

(3) 物质 B 的质量分数定义为

$$w_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B / \sum_A m_A$$

式中， $\sum_A m_A$  表示混合气体的总质量； $m_B$  表示组分 B 的质量。

(4) 混合物的平均摩尔质量为

$$\bar{M}_{\text{mix}} = \sum_B y_B M_B = m/n = \sum_B m_B / \sum_B n_B$$

式中， $m = \sum_B m_B$  表示混合气体的总质量； $n = \sum_B n_B$  表示混合气体总的物质的量。

上述各式适用于任意的理想气体混合物。

## 2. 道尔顿定律

(1) 混合气体中某一组分 B 的分压力为

$$p_B \stackrel{\text{def}}{=} y_B p$$

式中,  $y_B$  为组分 B 的摩尔分数;  $p$  为总压力。  $p_B$  也称为 B 的分压。

而总压力为各种气体分压力之和, 即  $p = \sum_B p_B$ 。

上述公式适用于所有气体混合物, 包括高压下远离理想状态的真实气体混合物。

(2) 对于理想气体混合物

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (\text{道尔顿定律})$$

此公式适用于理想气体混合物, 对于低压下的真实气体混合物也可近似适用。

## 3. 阿马加分体积定律

$$V_B^* = \frac{n_B RT}{p}$$

式中,  $V_B^*$  为气体混合物中物质 B 的分体积。

阿马加定律表明理想气体混合物的体积具有加和性。

该定律适用于理想气体混合物, 对于低压下的真实气体混合物也可近似适用。

## 三、真实气体的液化及临界参数

### 1. 液体的饱和蒸气压

(1) 人们把液体与其蒸气达成的一种动态平衡称为气-液平衡, 将处于气-液平衡时的气体称为饱和蒸气, 液体称为饱和液体, 饱和蒸气所具有的压力称为饱和蒸气压;

(2) 真实气体由于分子间的作用力才会产生液化现象; 理想气体分子间没有相互作用, 在任何温度、压力下都不可能液化。

### 2. 真实气体特征

(1) 分子间有相互作用力; (2) 分子本身占有体积。

### 3. 临界参数

(1) 临界温度  $T_c$ : 液体在某个特殊温度以上, 不论加多大压力, 都不能使气体液化, 这个温度为临界温度;

(2) 临界压力  $p_c$ : 临界温度  $T_c$  时的饱和蒸气压;

(3) 临界摩尔体积  $V_{m,c}$ : 在临界温度和临界压力下物质的摩尔体积;

(4) 临界状态: 物质处于临界温度、临界压力下的状态。

## 四、真实气体状态方程

### 1. 真实气体的 $pV_m - p$ 图及波义尔温度

不同气体  $pV_m - p$  曲线随压力的变化可以分为三种类型:

(1)  $pV_m$  随  $p$  的增加而单调增加;

(2) 随  $p$  增加,  $pV_m$  开始不变, 然后增加;

(3) 随  $p$  增加,  $pV_m$  先下降, 后上升。

同一种气体在不同温度下,  $pV_m - p$  曲线也可以出现这三种类型, 任何气体都有一个特殊的温度, 称为波义尔温度。

定义：当满足  $\lim_{p \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$  的温度  $T_B$  称之为波义尔温度，波义尔温度一般为临界温度的 2 ~ 2.5 倍。

## 2. 范德华方程

采用硬球形模型处理真实气体，导出适于中低压力下的真实气体状态方程 - 范德华方程为

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

将  $V_m = V/n$  代入范德华方程，得出适用于气体物质的量为  $n$  的范德华方程

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

式中， $a$ ， $b$  称为范德华常数， $a$  的单位为  $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b$  的单位为  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $a$  和  $b$  只与气体的种类有关，与温度无关。

适用于最高压力为几个兆帕的中压范围内的真实气体  $p$ ， $V$ ， $T$ ， $n$  的相互计算。

## 3. 维里方程

$$pV_m = RT(1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots)$$

$$\text{及 } pV_m = RT(1 + B'/V_m + C'/V_m^2 + D'/V_m^3 + \dots)$$

式中， $B$ ， $C$ ， $D$ ， $\dots$  及  $B'$ ， $C'$ ， $D'$ ， $\dots$  分别称为第二、第三、第四……维里系数，维里系数是温度  $T$  的函数，并与气体本性有关。

适用于最高压力为 1 MPa 至 2 MPa 范围内的气体，不适用于高压下的气体。

## 4. 对应状态原理及压缩因子图

(1) 定义： $p_r = \frac{p}{p_c}$ ， $V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}}$ ， $T_r = \frac{T}{T_c}$ ，称  $p_r$  为对比压力； $V_r$  为对比体积； $T_r$  为对比温度。三者统称为气体的对比参数，三者量纲均为一。

(2) 对应状态原理：当不同气体有两个对比参数相等时，第三个对比参数也将(大致)相等。

(3) 压缩因子  $Z$

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} pV/(nRT) = pV_m/(RT)$$

压缩因子  $Z$  的量纲为一，但不是常数，而是  $T$ ， $p$  的函数， $Z > 1$  说明真实气体比理想气体难压缩； $Z < 1$ ，真实气体比理想气体易于压缩；对于理想气体， $Z = 1$ 。

压缩因子图可用于查找在任意条件下实际气体的压缩因子，但计算结果常产生较大的误差，因此只适用于近似计算。

# 1.2 课后习题详解

1.1 物质的体膨胀系数  $\alpha_V$  与等温压缩率  $\kappa_T$  的定义分别为

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

试导出理想气体的  $\alpha_V$ 、 $\kappa_T$  与温度、压力的关系。

解：由理想气体状态方程： $pV = nRT$ ，分别作如下微分

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}; \quad \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

可得

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T} = T^{-1}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \cdot \left( -\frac{V}{p} \right) = \frac{1}{p} = p^{-1}$$

1.2 体积为  $200 \text{ dm}^3$  的气瓶中装有  $27^\circ\text{C}$ 、 $101.325 \text{ kPa}$  的  $\text{CO}_2$  气体，求该气体的质量（设此气体可视为理想气体）。

解：根据理想气体状态方程  $pV = nRT$  得

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 200 \times 10^{-3}}{8.314 \times (273.15 + 27)} \text{ mol} = 8.12 \text{ mol}$$

故该气体的质量为

$$m = nM = 8.12 \times 44.008 \times 10^{-3} \text{ kg} = 0.357 \text{ kg}$$

1.3  $0^\circ\text{C}$ 、 $101.325 \text{ kPa}$  的条件常称为气体的标准状况，试求甲烷在标准状况下的密度。

解：低压下甲烷可视为理想气体，由理想气体状态方程  $pV = nRT$ ，可得

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = \frac{\rho RT}{M}$$

$$\text{所以 } \rho = \frac{pM}{RT} = \frac{101325 \times 16.042 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 0.716 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}。$$

1.4 两个容积均为  $V$  的玻璃球泡之间用细管连接，泡内密封着标准状况下的空气。若将其中一个球加热到  $100^\circ\text{C}$ ，另一个球维持  $0^\circ\text{C}$ ，忽略连接细管中气体体积。试求该容器内空气的压力。

解：由题意可知：(1) 系统物质的量总量恒定；(2) 两球中压力维持相同。

标准状态下： $p_1 = 101.325 \text{ kPa}$ ，开始温度  $T_1 = 273.15 \text{ K}$

$$\text{由质量守恒得：} n = \frac{2p_1V}{RT_1} = n_1 + n_2 = \frac{p_2V}{RT_2} + \frac{p_2V}{RT_1}$$

$$\text{所以 } p_2 = 2p_1 \left/ \left( 1 + \frac{T_1}{T_2} \right) \right. = 2 \times 101.325 \text{ kPa} \left/ \left( 1 + \frac{273.15 \text{ K}}{373.15 \text{ K}} \right) \right. = 117.0 \text{ kPa}。$$

1.5  $0^\circ\text{C}$  时氯甲烷 ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) 气体的密度  $\rho$  随压力  $p$  的变化如下：

$p/\text{kPa}$	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.3074	1.5263	1.1401	0.7571	0.5666

试由  $\frac{\rho}{p} - p$  关系求  $\text{CH}_3\text{Cl}$  的相对分子质量。

解：由理想气体状态方程可得

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = \rho \frac{RT}{M}$$

真实气体在一定温度下，压力越低越接近理想气体，故只有在压力趋向于 0 的时候上式才成立，即  $M = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\rho RT}{p}$ 。由题给数据计算  $\frac{\rho}{p}$  值，见表 1-2-1。

表 1-2-1

$p/\text{kPa}$	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\frac{\rho}{p}/\left(\frac{\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}}{\text{kPa}}\right)$	0.022772	0.022595	0.022504	0.022416	0.022368

利用表 1-2-1 中的数据作  $\frac{\rho}{p}-p$  图, 如图 1-2-1 所示, 将直线外推到  $p=0$ , 可得:

$$\frac{\rho}{p} = 0.022236 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} / \text{kPa}$$

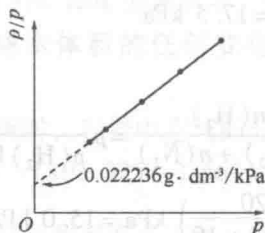


图 1-2-1

所以

$$M = \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\rho RT}{p} \right) = (0.022236 \times 8.314 \times 273.15) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 50.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.6 今有  $20^\circ\text{C}$  的乙烷-丁烷混合气体, 充入一个抽成真空的  $200 \text{ cm}^3$  容器中, 直至压力达到  $101.325 \text{ kPa}$ , 测得容器中混合气体的质量为  $0.3897 \text{ g}$ 。试求该混合气体中两种组分的摩尔分数及分压力。

解: 假设两种气体均为理想气体, 则两种气体总的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 200 \times 10^{-6}}{8.314 \times 293.15} \text{ mol} = 0.008315 \text{ mol}$$

$$\text{又 } M_{\text{乙}} = 30.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_{\text{丁}} = 58.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{且 } \begin{cases} n_{\text{乙}} + n_{\text{丁}} = n \\ n_{\text{乙}} M_{\text{乙}} + n_{\text{丁}} M_{\text{丁}} = m \end{cases}$$

$$\text{即 } \begin{cases} n_{\text{乙}} + n_{\text{丁}} = 8.315 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{乙}} \times 30.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + n_{\text{丁}} \times 58.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.3897 \text{ g} \end{cases}$$

由以上方程解得  $n_{\text{乙}} = 3.335 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,  $n_{\text{丁}} = 4.980 \times 10^{-3} \text{ mol}$

所以

$$y_{\text{乙}} = \frac{n_{\text{乙}}}{n_{\text{乙}} + n_{\text{丁}}} = \frac{3.335 \times 10^{-3}}{3.335 \times 10^{-3} + 4.980 \times 10^{-3}} = 0.4011$$

$$y_{\text{丁}} = 1 - y_{\text{乙}} = 1 - 0.4011 = 0.5989$$

$$p_{\text{乙}} = y_{\text{乙}} \cdot p = (0.4011 \times 101.325) \text{ kPa} = 40.64 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{丁}} = p - p_{\text{乙}} = (101.325 - 40.64) \text{ kPa} = 60.685 \text{ kPa}$$

1.7 某中间带有隔板的容器, 隔板两侧分别装有  $20 \text{ kPa}$ 、 $3 \text{ dm}^3$  的  $\text{H}_2$  和  $10 \text{ kPa}$ 、 $1 \text{ dm}^3$  的  $\text{N}_2$ , 两侧气体温度相同, 且二者均可视为理想气体, 忽略隔板的体积。

(1) 保持容器内温度恒定抽去隔板, 计算气体混合后的压力;

(2) 分别计算混合气体中  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  的分压力;

(3) 分别计算混合气体中  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  的分体积。

解: (1) 等温混合前

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2)}{RT}, \quad n(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)V^*(\text{N}_2)}{RT}$$

等温混合后

$$\begin{aligned} p &= \frac{n_{\text{总}}RT}{V_{\text{总}}} = \frac{[n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)]RT}{V^*(\text{H}_2) + V^*(\text{N}_2)} = \frac{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)V^*(\text{N}_2)}{V^*(\text{H}_2) + V^*(\text{N}_2)} \\ &= \frac{3 \times 20 + 1 \times 10}{4} \text{ kPa} = 17.5 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(2) 混合后的分压

$$\begin{aligned} p'(\text{H}_2) &= py(\text{H}_2) = p \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} = p \frac{p(\text{H}_2) \cdot V^*(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)V^*(\text{N}_2)} \\ &= \left( 17.5 \times \frac{3 \times 20}{3 \times 20 + 1 \times 10} \right) \text{ kPa} = 15.0 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$p'(\text{N}_2) = p - p'(\text{H}_2) = (17.5 - 15.0) \text{ kPa} = 2.5 \text{ kPa}$$

(3) 混合后的分体积

$$V(\text{H}_2) = y(\text{H}_2)V = \left( \frac{3 \times 20}{3 \times 20 + 1 \times 10} \times 4 \right) \text{ dm}^3 = 3.43 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{N}_2) = V - V(\text{H}_2) = (4 - 3.43) \text{ dm}^3 = 0.57 \text{ dm}^3$$

**1.8** 氯乙烯、氯化氢及乙烯组成的混合气体中, 各组分的摩尔分数分别为 0.89、0.09 及 0.02。在恒定压力 101.325 kPa 下, 用水吸收掉其中的氯化氢气体后, 所得的混合气体中增加了分压为 2.670 kPa 的水蒸气。试求洗涤后混合气体中氯乙烯和乙烯的分压力。

解: 以 A、B 分别代表  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ , 洗涤后混合气体的总压力为 101.325 kPa, A 和 B 的分压力之和为:  $p = p(\text{总}) - p(\text{H}_2\text{O}) = (101.325 - 2.670) \text{ kPa} = 98.655 \text{ kPa}$

吸收氯化氢后混合干气体中 A 的摩尔分数为

$$y'_A = n_A / (n_A + n_B) = y_A / (y_A + y_B) = 0.89 / (0.89 + 0.02) = 0.89 / 0.91$$

$$p_A = p \cdot y'_A = 98.655 \text{ kPa} \times \frac{0.89}{0.91} = 96.487 \text{ kPa}$$

$$p_B = p - p_A = 98.655 \text{ kPa} - 96.487 \text{ kPa} = 2.168 \text{ kPa}$$

**1.9** 室温下某高压釜内有常压的空气, 为确保实验安全进行需采用同样温度的纯氮气进行置换, 步骤如下: 向釜内通氮气直到 4 倍于空气的压力, 然后将釜内混合气体排出直至恢复常压, 重复三次。求釜内最后排气至常压时, 该空气中氧的摩尔分数。设空气中氧、氮摩尔分数之比为 1:4。

解: 温度一定时, 每次通氮气前后氧的分压不变, 每次排气前后氧的摩尔分数也不变。

设开始时氧的摩尔分数为:  $y_0 = 0.2$

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

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

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

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

推导可知, 经  $n$  次置换后, 氧的摩尔分数为:  $y_n = y_0 \left( \frac{p_0}{4p_0} \right)^n$

所以重复三次后氧的摩尔分数为:  $y_3 = 0.2 \times \left( \frac{1}{4} \right)^3 = 0.003125 \approx 0.313\%$ 。

**1.10** 某刚性密闭容器中充满空气, 并有少量水存在。300K 下达到平衡时, 容器内压力为 101.325kPa。若把该容器移至 373.15K 的沸水中, 试求达到新的平衡时容器中的压力。设容器中始终有水存在, 且可忽略水体积的任何变化。已知 300K 时水的饱和蒸气压为 3.567kPa。

解: 在 300 K 温度下系统达平衡时, 容器中空气的分压为

$$p(\text{空气}, 300 \text{ K}) = (101.325 - 3.567) \text{ kPa} = 97.758 \text{ kPa}$$

因为容器体积不变, 所以空气分压和温度成正比, 即  $\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$ 。

由此得 373.15 K 时空气的分压为

$$\begin{aligned} p(\text{空气}, 373.15 \text{ K}) &= \frac{p(\text{空气}, 300 \text{ K}) \times 373.15 \text{ K}}{300 \text{ K}} \\ &= \frac{97.758 \times 373.15}{300} \text{ kPa} = 121.595 \text{ kPa} \end{aligned}$$

在 373.15K 时水的蒸气压为 101.325kPa, 所以平衡时容器总压力为

$$p = (101.325 + 121.595) \text{ kPa} = 222.92 \text{ kPa}$$

**1.11** 25 °C 时饱和了水蒸气的湿乙炔气体 (即该混合气体中水蒸气分压力为同温度下水的饱和蒸气压) 总压力为 138.7 kPa, 于恒定总压下冷却到 10 °C, 使部分水蒸气凝结为水。试求每摩尔干乙炔气在该冷却过程中凝结出水的物质的量。已知 25 °C 及 10 °C 时水的饱和蒸气压分别为 3.17 kPa 及 1.23 kPa。

解:

$n(\text{C}_2\text{H}_2) = 1 \text{ mol}$ $T = 298.15 \text{ K}$ $p = 138.7 \text{ kPa}$ $p_1(\text{H}_2\text{O}) = 3.17 \text{ kPa}$	→	$n(\text{C}_2\text{H}_2) = 1 \text{ mol}$ $T = 283.15 \text{ K}$ $p = 138.7 \text{ kPa}$ $p_2(\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ kPa}$
--	---	--

设气体为理想气体混合物, 则  $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{C}_2\text{H}_2)} = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p - p(\text{H}_2\text{O})}$

所以,  $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{p(\text{H}_2\text{O})n(\text{C}_2\text{H}_2)}{p - p(\text{H}_2\text{O})}$

$$\begin{aligned} \Delta n(\text{H}_2\text{O}) &= n_1(\text{H}_2\text{O}) - n_2(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{C}_2\text{H}_2) \left[ \frac{p_1(\text{H}_2\text{O})}{p - p_1(\text{H}_2\text{O})} - \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})}{p - p_2(\text{H}_2\text{O})} \right] \\ &= \left[ 1 \times \left( \frac{3.17}{138.7 - 3.17} - \frac{1.23}{138.7 - 1.23} \right) \right] \text{ mol} = 0.01444 \text{ mol} \end{aligned}$$

**1.12** 现有某温度下的 2dm<sup>3</sup> 湿空气, 其压力为 101.325kPa, 相对湿度为 60%。设空气中 O<sub>2</sub> 与 N<sub>2</sub> 的体积分数分别为 0.21 与 0.79, 求水蒸气、O<sub>2</sub> 与 N<sub>2</sub> 的分体积。已知该温度下水

的饱和蒸气压为 20.55 kPa。

解：在干空气中  $\varphi(\text{O}_2) = 0.21$ ,  $\varphi(\text{N}_2) = 0.79$

一定温度下, 在湿空气中

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^*(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{相对湿度} = 20.55 \text{ kPa} \times 60\% = 12.33 \text{ kPa}$$

$$y(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{空气}) = 12.33 \text{ kPa}/101.325 \text{ kPa} = 0.1217$$

$$y(\text{O}_2) = [1 - y(\text{H}_2\text{O})] \varphi(\text{O}_2) = (1 - 0.1217) \times 0.21 = 0.1844$$

$$y(\text{N}_2) = 1 - y(\text{H}_2\text{O}) - y(\text{O}_2) = 1 - 0.1217 - 0.1844 = 0.6939$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = y(\text{H}_2\text{O})V = 0.1217 \times 2 \text{ dm}^3 = 0.2434 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{O}_2) = y(\text{O}_2)V = 0.1844 \times 2 \text{ dm}^3 = 0.3688 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{N}_2) = y(\text{N}_2)V = 0.6939 \times 2 \text{ dm}^3 = 1.3878 \text{ dm}^3。$$

1.13  $\text{CO}_2$  气体在  $40^\circ\text{C}$  时的摩尔体积为  $0.381 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设此  $\text{CO}_2$  为范德华气体, 试求其压力, 并与实验值 5066.3 kPa 进行比较, 计算相对误差。

解：查表得  $\text{CO}_2$  气体的范德华常数为

$$a = 0.3658 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 42.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由范德华方程知

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left[ \frac{8.314 \times 313.15}{0.381 \times 10^{-3} - 42.9 \times 10^{-6}} - \frac{0.3658}{(0.381 \times 10^{-3})^2} \right] \text{ Pa} = 5180.5 \text{ kPa}$$

$$\text{与实验值的相对误差: } r = \frac{5180.5 - 5066.3}{5066.3} \times 100\% = 2.3\%。$$

1.14 今有  $0^\circ\text{C}$ 、40530 kPa 的  $\text{N}_2$  气体, 分别用理想气体状态方程及范德华方程计算其摩尔体积。实验值为  $0.0703 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：用理想气体状态方程计算

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 273.15}{40530 \times 10^3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 5.603 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

用范德华方程计算

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

查表得  $\text{N}_2$  的范德华常数  $a = 0.137 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 3.87 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

用 MatLab fzero 函数求得范德华方程的解为  $V_m = 73.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

也可将范德华方程改写成  $V_m = \frac{RT}{p + a/V_m^2} + b$

用迭代法计算, 取理想气体状态方程计算的初值  $V_m = 5.603 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

代入方程, 迭代九次得出结果  $V_{m,9} = 7.31 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

1.15 函数  $1/(1-x)$  在  $-1 < x < 1$  区间里可用下述幂级数表示

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

将范德华方程整理成

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

试用上述幂级数展开式求证范德华气体的第二、第三维里系数分别为

$$B(T) = b - \frac{a}{RT} \quad C(T) = b^2$$

证明:  $b$  与  $V_m$  都是正数, 且  $b \ll V_m$ ,  $0 < b/V_m < 1$ , 所以由题给条件知

$$\frac{1}{1 - b/V_m} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots$$

代入范德华方程并整理得

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V_m} \left[ 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots \right] - \frac{a}{V_m^2} \\ &= \frac{RT}{V_m} \left[ 1 + \frac{b - a/(RT)}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots \right] \end{aligned}$$

$$\text{对比维里方程 } p = \frac{RT}{V_m} \left[ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right]$$

可知  $B(T) = b - \frac{a}{RT}$ ,  $C(T) = b^2$ 。

1.16 试由波义尔温度  $T_B$  的定义式, 证明范德华气体的  $T_B$  可表示为

$$T_B = \frac{a}{bR}$$

式中  $a$ 、 $b$  为范德华常数。

证明: 波义尔温度  $T_B$  的定义式为

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$$

范德华方程可表示为

$$pV_m = \frac{RTV_m}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}$$

根据复合函数微分法则对上式求微分, 得

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = \lim_{p \rightarrow 0} \left[ -\frac{RT_B b/V_m^2}{(1 - b/V_m)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right] \left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} = 0$$

在波义尔温度下, 气体在几百千帕的压力范围内可较好地符合理想气体状态方程, 因此

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} \neq 0, \text{ 故 } -\frac{RT_B b/V_m^2}{(1 - b/V_m)^2} + \frac{a}{V_m^2} = 0$$

$$\text{由此得出 } T_B = \frac{a}{bR} \left( 1 - \frac{b}{V_m} \right)^2$$

因为  $b \ll V_m$ ,  $b/V_m \ll 1$ ,  $1 - b/V_m \approx 1$

所以  $T_B = \frac{a}{bR}$ 。

1.17 把  $25^\circ\text{C}$  的氧气充入  $40 \text{ dm}^3$  的氧气钢瓶中, 压力达  $202.7 \times 10^2 \text{ kPa}$ 。试用普遍化压缩因子图求钢瓶中氧气的质量。

解: 查表知氧气的临界参数为

$$T_c = 154.59 \text{ K}, p_c = 5.043 \text{ MPa}$$

可求出此条件下对比参数

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{298.15}{154.59} = 1.9286$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{202.7 \times 10^2}{5.043 \times 10^3} = 4.0194$$

查普遍化压缩因子图得  $Z = 0.95$

$$\text{因此, } m = \frac{pVM}{ZRT} = \frac{202.7 \times 10^2 \times 40 \times 32}{0.95 \times 8.314 \times 298.15} \text{ g} = 11.02 \times 10^3 \text{ g} = 11.02 \text{ kg.}$$

**1.18** 已知 298.15K 时, 乙烷的第二、第三维里系数分别为  $B = -186 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $C = 1.06 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试分别用维里方程和普遍化压缩因子图计算 28.8g 乙烷气体在 298.15K、 $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  容器中的压力值, 并与用理想气体状态方程计算的的压力值进行比较。

解: 乙烷气体的摩尔体积为

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{m/M} = \frac{1 \times 10^{-3}}{0.0288 / (30.07 \times 10^{-3})} \text{ m}^3 = 1.044 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

(1) 用维里方程计算

$$\begin{aligned} p_{\text{维里}} &= \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \right) \\ &= \left\{ \frac{8.314 \times 298.15}{1.044 \times 10^{-3}} \times \left[ 1 + \frac{-186 \times 10^{-6}}{1.044 \times 10^{-3}} + \frac{1.06 \times 10^{-8}}{(1.044 \times 10^{-3})^2} \right] \right\} \text{ Pa} \\ &= [2.374 \times 10^6 \times (1 - 0.17816 + 0.0097)] \text{ Pa} = 1.974 \times 10^3 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(2) 用普遍化压缩因子图计算

查附录得  $T_c = 305.32 \text{ K}$ ,  $p_c = 4.872 \text{ MPa}$

所以

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{298.15}{305.32} = 0.9765$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_r p_c V_m}{RT} = \left( \frac{4.872 \times 10^6 \times 1.044 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298.15} \right) p_r = 2.05 p_r$$

由该式在普遍化压缩因子图上作  $Z - p_r$ , 辅助线如图 1-2-2 所示。

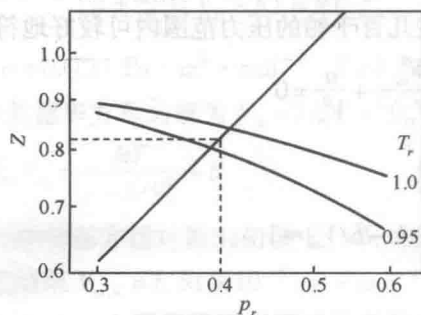


图 1-2-2

内插法估计

$T_r = 0.9765$  的  $Z - p_r$  辅助线与上述  $Z = 2.05 p_r$  线相交的坐标为

$$Z = 0.82, p_r = 0.4$$

则所求压力