

第一章 气 体

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

解: (1) 按理想气体方程

$$pV = nRT, \text{ 则 } pV = \frac{\rho \cdot V}{M} RT$$

$$\text{整理方程后, 得 } M = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{p}$$

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

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

(2) 根据 Dalton 分压定律, 在相同体积, 相同压力条件下, 如图 1-1

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

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

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 39.4 dm^3 .

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

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

根据理想气体方程 $pV = nRT$

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

当将一个烧瓶浸入 400 K 油浴中, 另一烧瓶为 300 K , 当两烧瓶平衡后, 两烧瓶的压力相等. 如图 1-2 对因为两边烧瓶体积也相等

$$p_1 = p_2$$

$$\frac{n_1 RT_1}{V} = \frac{n_2 RT_2}{V}$$

$$n_1 T_1 = n_2 T_2$$

又因为充入氮气的总量为 0.7 mol , 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 400 K 烧瓶中的压力为

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

所以得出 400 K 烧瓶中氮气含量为 0.3 mol , 压力为 57 kPa , 另一烧瓶中有氮气 0.4 mol .

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

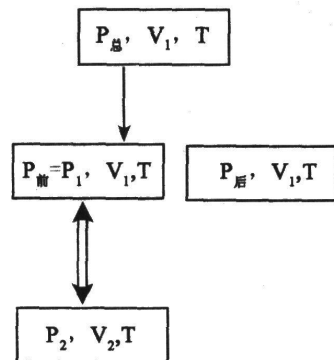


图 1-1

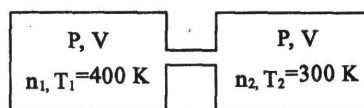


图 1-2

解：在气球可承受范内，将 $\text{He}(\text{g})$ 充入，此时气球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

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

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

所以由上可知此时气球的体积是原体积的 2.8 倍。

4. 有 2.0 dm^3 潮湿空气，压力为 101.325 kPa ，其中水气的分压为 12.33 kPa 。设空气中 $\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{N}_2(\text{g})$ 的体积分数分别为 0.21 和 0.79，试求

(1) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 的分体积；

(2) $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 在潮湿空气中的分压力。

解：(1) 因为在潮湿空气中，水气的分压为 12.33 kPa 。

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

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

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

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

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{空气}} \cdot x_{\text{N}_2} = 1.756 \text{ dm}^3 \times 0.79 = 1.387 \text{ dm}^3.$$

(2) 根据 Dalton 分压定律

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

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

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

5. $3.45 \text{ g H}_2(\text{g})$ 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：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 $E = n C_{V,m} (T_2 - T_1)$

$$= \frac{3.45 \times 10^{-3} \text{ kg}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (373 \text{ K} - 273 \text{ K}) = 3585.41 \text{ J}$$

由于根均方速率 $u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$$\text{所以温度升高后 } \frac{u_2}{u_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}}} = 1.17$$

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：在 293 K 条件下， $\text{H}_2(\text{g})$ 的平均速率

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

$\text{H}_2(\text{g})$ 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

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

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

$$\text{我们可简化计算过程为 } v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1761.00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

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

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

7. 计算分子动能大于 10 kJ 的分子在总分子中所占的比例.

$$\text{解: } \frac{NE_{1 \rightarrow \infty}}{N} = e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad (\text{若在 } 298 \text{ K 的条件下})$$

$$\frac{N_{10 \rightarrow \infty}}{N} = \exp\left(-\frac{10 \times 10^3 \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}\right) = 0$$

则分子动能大于 10 kJ 的分子在总分子中几乎没有.

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 $1.98 \times 10^{-21} \text{ J}$ 到 $2.02 \times 10^{-21} \text{ J}$ 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: (1) 由题中可知每一个分子的能量为 $2.0 \times 10^{-21} \text{ J}$

$$\text{则, } 1 \text{ mol 分子的平均平动能 } \bar{E}_{t,m} = 6.02 \times 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.0 \times 10^{-21} \text{ J} = 1204 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{又因为 } \bar{E}_{t,m} = \frac{3}{2} RT$$

$$T = \frac{2\bar{E}_{t,m}}{3R} = \frac{2 \times 1204 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 96.54 \text{ K}.$$

(2) 由于各分子的能量 $E = \frac{1}{2} mv^2$, 所以 $dE = mv dv$ 代入

$$\frac{dNv}{dN} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv$$

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

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{1}{\frac{8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \times 96.54 \text{ K}} \right]^{1.5} \times e^{-\frac{1.98 \times 10^{-21}}{kT}} \times (1.98 \times 10^{-21})^{\frac{1}{2}} \times 0.04 \times 10^{-21}$$

$$= 9.28 \times 10^{-3}.$$

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).

$$\text{解: } \frac{dNv}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv$$

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 $v_m + 0.1v_m$ 的分子在总分子中的所占分数.

$$\frac{dNv}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{m \cdot \frac{2kT}{m}}{2kT}\right) \cdot \frac{2kT}{m} \cdot \frac{1}{10} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \times 0.3679 \times \frac{1}{10} = 0.08.$$

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

(1) $\text{N}_2(\text{g})$ 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 1.0 m^3 的体积内, 分子的互碰频率.

解: (1) $\text{N}_2(\text{g})$ 分子的平均自由程只有一个分子移动: $\bar{l} = \frac{v_a}{z}$, 若平均说来 $\bar{l} = \frac{v_a}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$

又因为理想气体方程式 $pV_m = RT$

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

n 为单位体积内的分子个数

$$\frac{1}{0.024} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.47 \times 10^{25}$$

$$\bar{l} = \frac{0.707}{\pi d^2 n} = \frac{0.707}{3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times 2.47 \times 10^{25}} = 101.3 \text{ nm}.$$

$$(2) z' = \frac{v_a \pi d^2 n}{t} = v_a \pi d^2 n = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \pi d^2 n$$

$$z' = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{3.14 \times 28 \times 10^{-3} \times \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} \times 3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times 2.47 \times 10^{25} = 3.28 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

所以, 每一个分子与其他分子的碰撞频率为 $3.28 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

$$(3) \text{根据分子的互撞次数 } z = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{kT}{\pi M}}$$

$$z = 2 \times (2.47 \times 10^{25})^2 \times 3.14 \times (0.3 \times 10^{-9} \text{ nm})^2 \times \sqrt{\frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{3.14 \times 28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 5.74 \times 10^{34} \text{ s}^{-1}.$$

11. 在一个容积为 0.5 m^3 的钢瓶内, 放有 16 kg 温度为 500 K 的 $\text{CH}_4(\text{g})$, 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 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的常数 $a = 0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$

$$b = 0.427 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, M(\text{CH}_4) = 16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解: (1) 按理想气体方程

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{\frac{16 \text{ kg}}{16 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500 \text{ K}}{0.5} = 8314 \text{ Pa}.$$

(2) 按 van der Waals 方程

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500 \text{ K}}{(0.5 - 0.427 \times 10^{-4}) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2} = 8313.09 \text{ Pa}.$$

12. 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的临界温度、临界压力和临界摩尔体积分别为: $T_c = 304.3 \text{ K}$, $p_c = 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_{m,c} = 0.0957 \text{ dm}^3$, 试计算

(1) $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 van der Waals 常数 a, b 的值;

(2) 313 K 时, 在容积为 0.005 m^3 的容器内含有 $0.1 \text{ kg} \text{ CO}_2(\text{g})$, 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.

$$\begin{aligned} \text{解: (1)} a &= \frac{27 \cdot R^2 T_c^2}{64 \cdot p_c} \\ &= \frac{27 \times (8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^2 \times (304.3 \text{ K})^2}{64 \times 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.366 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \end{aligned}$$

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

(2) 根据 van der Waals 方程

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

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

$$= \frac{8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}}{\frac{0.005 \text{ m}^3}{0.1 \text{ kg}} - 44 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.366 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(2.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2}$$

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

(3) 在与(2)相同的条件下，利用理想气体方程 $pV = nRT$

$$\text{则得, } p = \frac{nRT}{V}$$

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

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

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: (1) 假设全体为理想气体, 则根据理想气体方程

$$pV = nRT \quad \text{写成} \quad V = \frac{nRT}{p}$$

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

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

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

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

$$T = \frac{p}{R} V_m + \frac{a}{RV_m} - \frac{pb}{R} - \frac{ab}{RV_m^2}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V_m} \right)_p = \frac{p}{R} - \frac{a}{RV_m^2} + \frac{2ab}{RV_m^3}$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V_m} \right)_p} = \frac{RV_m^3}{pV_m^3 - aV_m + 2ab}$$

$$\therefore \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{RV_m^2}{pV_m^3 - aV_m + 2ab}$$

则此时热膨胀系数为体积有一定的关系.

14. $\text{NO}(\text{g})$ 和 $\text{CCl}_4(\text{g})$ 的临界温度分别为 177 K 和 550 K, 临界压力分别为 $64.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 45.5×10^5

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 较小?

(3) 哪一种气体的临界体积较大?

(4) 在 300 K 和 10×10^5 Pa 的压力下，哪一种气体更接近理想气体？

$$\text{解：(1) 由于 } a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \therefore \frac{a_{\text{NO}}}{a_{\text{CCl}_4}} = \frac{T_{c(\text{NO})}^2 \times p_{c(\text{CCl}_4)}}{T_{c(\text{CCl}_4)}^2 \times p_{c(\text{NO})}} = \frac{(177 \text{ K})^2 \times 45.5 \times 10^5 \text{ Pa}}{(550 \text{ K})^2 \times 64.7 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.07$$

则，NO(g) 的 van der Waals 常数 a 较小。

$$(2) \text{ 由于 } b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

$$\text{同理 } \frac{b_{\text{NO}}}{b_{\text{CCl}_4}} = \frac{T_{c(\text{NO})} \times p_{c(\text{CCl}_4)}}{T_{c(\text{CCl}_4)} \times p_{c(\text{NO})}} = \frac{177 \text{ K} \times 45.5 \times 10^5 \text{ Pa}}{550 \text{ K} \times 64.7 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.23$$

则 $\text{CCl}_4(\text{g})$ 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 $\text{CCl}_4(\text{g})$ 的 van der Waals 常数 b 较大，同理可知 $\text{CCl}_4(\text{g})$ 的临界体积较大。

(4) 解题思路：同在 300 K, 10×10^5 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。

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

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

根据压缩因子图，则 $Z_{\text{NO}} \approx 1$

$$\pi_{\text{CCl}_4} = \frac{p_{\text{CCl}_4}}{p_c} = \frac{10 \times 10^5 \text{ Pa}}{45.5 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.2$$

$$\tau_{\text{CCl}_4} = \frac{T_{\text{CCl}_4}}{T_c} = \frac{300 \text{ K}}{550} = 0.5$$

根据压缩因子图，则 Z_{CCl_4} 与 1 相差较多。

通过比较压缩因子图，则在 300 K, 10×10^5 Pa 的条件下，NO(g) 接近理想气体。

15. 273 K 和 100 kPa 时，有 1 mol 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：由于气体符合 Virial 型状态方程

$$pV = A + Bp + Cp^2 \quad \text{利用前两项式求解}$$

$$pV = RT + Bp$$

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

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

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

16. 373 K 时，1.0 kg $\text{CO}_2(\text{g})$ 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：(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 $\text{CO}_2(\text{g})$ 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 $pV_m = ZRT$

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

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

17. 在 273 K 时, 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 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, 并比较所得数值的大小.

(1) 用理想气体状态方程式;

(2) 用 van der Waals 气体状态方程式;

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

解: (1) 根据理想气体状态方程式 $pV = nRT$

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

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

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

查表可知 $\text{N}_2(\text{g})$ $a = 0.1368 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.386 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} p &= \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{(7.03 \times 10^{-5} - 0.386 \times 10^{-4}) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.1368 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2} \\ &= 4.39 \times 10^7 \text{ Pa}. \end{aligned}$$

(3) 查表可知 $\text{N}_2(\text{g})$ $p_c = 33.9 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_c = 134 \text{ K}$

$$\pi = \frac{p}{p_c} = \frac{4.05 \times 10^7 \text{ Pa}}{33.9 \times 10^5 \text{ Pa}} = 12$$

$$\tau = \frac{T}{T_c} = \frac{273 \text{ K}}{134 \text{ K}} = 2 \quad \text{根据压缩因子图}$$

$$Z = 1.35$$

$$\text{由 } p = \frac{ZRT}{V_m} = \frac{1.35 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.32 \times 10^7 \text{ Pa}.$$

18. 348 K 时, 0.3 kg $\text{NH}_3(\text{g})$ 的压力为 $1.61 \times 10^3 \text{ kPa}$, 试用下述两种方法计算其体积. 试比较哪种方法计算出来的体积与实测值更接近(已知实测值为 28.5 dm^3). 已知在该条件下 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的临界参数为: $T_c = 405.6 \text{ K}$, $p_c = 1.13 \times 10^4 \text{ kPa}$; van der Waals 气体常数: $a = 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

(1) 用 van der Waals 气体状态方程式;

(2) 用压缩因子图.

解: (1) 根据 van der Waals 状态方程 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

$$\text{则, } V_m^3 - V_m^2 \left(b + \frac{RT}{p}\right) + V_m \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

$$V_m^3 - V_m^2 \left(3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 348 \text{ K}}{1.61 \times 10^6 \text{ Pa}} \right)$$

$$+ V_m \frac{0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{1.61 \times 10^6 \text{ Pa}} - \frac{3.71 \times 10^{-5} \times 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3}{1.61 \times 10^6 \text{ Pa}} = 0$$

$$V_m^3 - 1.8 \times 10^{-3} V_m^2 + 0.26 \times 10^{-6} V_m - 0.96 \times 10^{-11} = 0$$

$$V_m = 1.65 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

注：①利用一些数学软件就可求出上述方程的解。

②也可将范德华方程改写为 $V_m = \frac{RT}{p + a/V_m^2} + b$ 用迭代法计算。

$$(2) \pi = \frac{p}{p_c} = \frac{1.61 \times 10^6 \text{ Pa}}{1.13 \times 10^7 \text{ Pa}} = 0.14$$

$$\tau = \frac{T}{T_c} = \frac{348 \text{ K}}{405.6 \text{ K}} = 0.86$$

由压缩因子图 $Z = 0.93$

$$pV_m = ZRT$$

$$V_m = \frac{0.93 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 348 \text{ K}}{1.61 \times 10^6 \text{ Pa}} = 1.67 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V = nV_m = \frac{0.3 \text{ kg}}{17 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1.67 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.03 \text{ m}^3$$

19. 在 Bessemer(柏塞麦)燃烧中充以含碳量为 3% 的铁 10 000 kg.

(1) 若使所有的碳完全燃烧, 计算要通入 27°C、100 kPa 的空氣的体积. 假定 1/5 的碳燃烧生成 CO_2 (g), 4/5 的碳燃烧生成 CO (g);

(2) 求炉内放出各气体的分压力.

$$\text{解: (1)} n_c = \frac{10000 \text{ kg} \times 3\%}{12 \text{ kg} \times 10^{-3} \text{ mol}} = 25 \times 10^3 \text{ mol}$$

若碳完全燃烧 1/5 生成 CO_2 , 4/5 生成 CO



$$\text{则需要 } n_{\text{O}_2} = \frac{1}{5} \times 25 \times 10^3 + \frac{4}{5} \times 25 \times 10^3 \times \frac{1}{2} = 15 \times 10^3 \text{ mol}$$

由于在空气中 $x_{\text{O}_2} = 0.21$

$$\text{则 } n_{\text{空}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{x_{\text{O}_2}} = \frac{15 \times 10^3 \text{ mol}}{0.21} = 71.4 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{71.4 \times 10^3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 27) \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 1.78 \times 10^3 \text{ m}^3$$

需要 $1.78 \times 10^3 \text{ m}^3$ 的空氣才能满足需要.

$$(2) x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{总}}} = \frac{20 \times 10^3 \text{ mol}}{81.4 \times 10^3 \text{ mol}} = 0.25$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{总}}} = \frac{5 \times 10^3 \text{ mol}}{81.4 \times 10^3 \text{ mol}} = 0.06$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{总}} - n_{\text{CO}} - n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{总}}} = \frac{(81.4 - 20 - 5) \times 10^3 \text{ mol}}{81.4 \text{ mol}} = 0.69$$

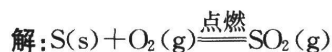
$$p_{\text{CO}} = p \cdot x_{\text{CO}} = 10^5 \text{ Pa} \times 0.25 = 0.25 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{CO}_2} = p \cdot x_{\text{CO}_2} = 10^5 \text{ Pa} \times 0.06 = 0.06 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{N}_2} = p \cdot x_{\text{N}_2} = 10^5 \text{ Pa} \times 0.69 = 0.69 \times 10^5 \text{ Pa}$$

20. 制硫酸时需只制备 SO_2 (g). 在一定的操作情况下, 每炉每小时加入硫 30 kg, 通入过量的空氣(使硫

燃烧完全)，所产出的气体混合物中含氧的摩尔分数为 0.10，试问每小时要通入 20℃，100 kPa 的空气的体积？



消耗 1 mol O₂ 则生成 1 mol SO₂(g)

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{30 \text{ kg}}{64 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.47 \times 10^3 \text{ mol}$$

若混合气体中 $x_{\text{O}_2} = 0.10$ ，则在空气通过硫燃烧炉中消耗了 $x_{\text{O}_2} = 0.11$ ，同时生成了的 SO₂ 占总空气混合气体的摩尔分数 $x_{\text{SO}_2} = 0.11$

$$\text{则 } n_{\text{总}} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{x_{\text{SO}_2}} = \frac{0.47 \times 10^3 \text{ mol}}{0.11} = 4.3 \times 10^3 \text{ mol}$$

利用气体状态方程式 $pV = nRT$ ，则

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{4.3 \times 10^3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 20) \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}}$$

$$= 104.7 \text{ m}^3$$

则每小时要通入空气的体积为 104.7 m³

说明：已知通入的空气中氧的摩尔分数为 0.21，产出的混合气体中氧的摩尔分数为 0.1，由于生成 1 mol SO₂(g) 需要 1 mol O₂，则通入与产出的总的气体总量不变，所消耗的 O₂ 则为生成的 SO₂(g) 的量。

21. 发生炉煤气(producer gas)系以干空气通过红热的焦炭而获得。设若有 92% 的氧变为 CO(g)，其余的氧变为 CO₂(g)。

(1) 在同温同压下，试求每通过一单位体积的空气可产生发生炉煤气的体积；

(2) 求所得气体中 N₂(g)，Ar(g)，CO(g)，CO₂(g) 的摩尔分数。(空气中各气体的摩尔分数为： $x_{\text{O}_2} = 0.21$ ， $x_{\text{N}_2} = 0.78$ ， $x_{\text{Ar}} = 0.0094$ ， $x_{\text{CO}_2} = 0.0003$)

(3) 每燃烧 1 kg 的碳，计算可得 20℃，100 kPa 下的发生炉煤气的体积。

解：(1) 假设空气中 O₂ 的摩尔分数为 0.21，则一单位空气(V)中含有 0.21 V 的 O₂，0.79 V 的其他气体。

O₂ 通过红热焦炭分别生成 CO、CO₂



$$0.21 V \times 0.92 \quad V_{\text{CO}} \qquad 0.21 V \times 0.08 \quad V_{\text{CO}_2}$$

$$\text{则 } V_{\text{CO}} = 0.3864V \qquad V_{\text{CO}_2} = 0.0618V$$

$$V_{\text{炉煤气}} = V_{\text{其他}} + V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2} \quad (\text{同温，同压条件下，等体积定律})$$

$$= 0.79V + 0.3864V + 0.0618V$$

$$= 1.1932V$$

所以，在同温同压下，每通过一单位体积的空气可以产生发生炉煤气的体积是 1.1932 个单位体积。

(2) 假设空气的体积为 V，则同温、同压条件下，根据等体积定律

$$V_{\text{O}_2} = 0.21V \quad V_{\text{N}_2} = 0.78V, V_{\text{Ar}} = 0.0094V, V_{\text{CO}_2} = 0.0003V$$

$$V_{\text{O}_2} = V \cdot x_{\text{O}_2} \quad V_{\text{N}_2} = V \cdot x_{\text{N}_2}, V_{\text{Ar}} = V \cdot x_{\text{Ar}}, V_{\text{CO}_2} = V \cdot x_{\text{CO}_2}$$

又根据题(1)中所计算的结果，可知

$$V_{\text{CO}} = 0.3684V$$

$$V_{\text{CO}_2} = 0.0168V + 0.0003V = 0.0171V$$

$$V_{\text{N}_2} = 0.78V$$

$$V_{\text{Ar}} = 0.0094V$$

$$V_{\text{总}} = V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2} + V_{\text{其他}} = 1.1932V$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{V_{\text{N}_2}}{V_{\text{总}}} = \frac{0.78V}{1.1932V} = 0.6537$$

$$x_{\text{Ar}} = \frac{V_{\text{Ar}}}{V_{\text{总}}} = \frac{0.0094V}{1.1932V} = 0.0079$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{V_{\text{CO}}}{V_{\text{总}}} = \frac{0.3864V}{1.1932V} = 0.3238$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{总}}} = \frac{0.0171V}{1.1932V} = 0.0143.$$

(3) 设空气为 n mol, 则 $n_{\text{O}_2} = n_{\text{空}} - x_{\text{O}_2} = 0.21n$

$$n_c = \frac{m}{M} = 0.21n \times 2 \times 0.92 + 0.21 \times 0.08$$

$$\frac{1\text{kg}}{12 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.4032n$$

$$n = 206.68 \text{ mol}$$

同理, 由(1)题可知发生炉煤气为 $1.1932 \times 206.68 = 246.61 \text{ mol}$

根据气体状态方程 $pV = nRT$

$$\text{则, } V = \frac{nRT}{p}$$

$$= \frac{246.61 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 20) \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 6 \text{ m}^3.$$

22. 在压力 100 kPa 时, 当温度为 1572°C 时锑蒸气的密度是同温同压下空气密度的 12.43 倍, 在温度为 1640°C 时, 密度为同温同压下空气的 11.25 倍.

(1) 用上述数据分别求出每一式量 (1 formula weight, 即 1 mol Sb) 所能产生的蒸气的物质的量.

(2) 假定锑蒸气中仅有 Sb_2 和 Sb_4 两种分子, 试求各温度下, 两种蒸气的摩尔分数.

解: (1) 根据气体状态方程 $pV = nRT$ 则得 $\rho = \frac{pM}{T}$

$$\text{同温同压条件下, } \frac{\rho_{\text{Sb}}}{\rho_{\text{空}}} = \frac{M_{\text{Sb}}}{M_{\text{空}}}$$

$$\begin{aligned} \text{在 } 100 \text{ kPa, } 1572^\circ\text{C} \text{ 条件下, } M'_{\text{Sb}} &= \frac{\rho_{\text{Sb}}}{\rho_{\text{空}}} \cdot M_{\text{空}} \\ &= 12.43 \times 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 360.47 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

根据质量守恒定律

$$n_{\text{Sb}} \cdot M_{\text{Sb}} = n'_{\text{Sb}} \cdot M'_{\text{Sb}}$$

$$1 \text{ mol} \times 121.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = n'_{\text{Sb}} \times 360.47 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n'_{\text{Sb}} = 0.34 \text{ mol}$$

$$\text{同理, 在 } 1640^\circ\text{C} \text{ 时 } M'_{\text{Sb}} = 11.25 \times 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 326.25 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n'_{\text{Sb}} = 0.37 \text{ mol}.$$

(2) 假设 Sb_2 的摩尔分数为 x , 则 Sb_4 的摩尔分数为 $1-x$.

则在 1572°C 条件下

$$M_{\text{Sb}_2} \cdot x + M_{\text{Sb}_4} \cdot (1-x) = 360.47$$

$$243.6x + 487.2(1-x) = 360.47$$

$$x = 0.52$$

由上得出蒸气 Sb_2 的摩尔分数为 0.52, 蒸气 Sb_4 的摩尔分数为 0.48.

同理, 在 1640°C 条件下

$$M_{\text{Sb}_2} \cdot x + M_{\text{Sb}_4} (1-x) = M$$

$$2 \times 121.8 \cdot x + 4 \times 121.8 \times (1-x) = 326.25$$

$$x = 0.66$$

所以, 蒸气 Sb_2 的摩尔分数为 0.66, 蒸气 Sb_4 的摩尔分数为 0.34.

23. 设在一垂直的柱体中充满理想气体, 当高度为 0 和 h 时, 气体的压力分别为 p_0 和 p , 试根据理想气体定律以及流体静力学原理(hydrostatic principle), 即: 任一密度为 $\bar{m}$ 的流体, 当高度增加 dh 时, 其压力的减小值 $-dp$ 等于单位横截面上该流体的重量(以力的单位表示之).

(1) 试证明对于理想气体, 其表示式与 Boltzmann 公式相同;

(2) 求高于海平面 2000 m 处的气压, 假定在海平面的压力为 100 kPa, 且把空气看作是摩尔质量为 29.0 g/mol 的单一物种.

解: (1) 设在高度为 h 处的压力为 p , 高度 $h+dh$ 处的压力为 $p-dp$. 又因为已知其压力的减少值 $-dp$ 等于单位横截面上该流体的重量, 则

$$dp = -\bar{m}gdh$$

气体符合理想气体公式 $\bar{m} = \frac{Mp}{RT}$ 代入上式后得

$$\frac{-dp}{p} = \frac{Mg}{RT} dh$$

$$\text{对上式积分} \quad \int_{p_0}^p \frac{-dp}{p} = \int_0^h \frac{Mg}{RT} dh$$

假设在 $0 \sim h$ 的高度范围内温度不变, 得

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}$$

$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$ 表示式与 Boltzmann 公式相同.

(2) 根据 Boltzmann 公式, 假设温度不变 $T = 273 \text{ K}$

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

$$= 100 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \exp\left(-\frac{29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 2000 \text{ m}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}\right) = 77.8 \times 10^3 \text{ Pa}$$

在 273 K 的温度下, 高于海平面 2000 m 处的气压为 $77.8 \times 10^3 \text{ Pa}$.

24. 在地球表面干空气的组成用摩尔分数表示为: $x_{\text{O}_2} = 0.21$, $x_{\text{N}_2} = 0.78$, $x_{\text{Ar}} = 0.0094$, $x_{\text{CO}_2} = 0.0003$. 因空气有对流现象, 故可假定由地球表面至 11 km 的高空, 空气的组成不变. 在此高度处的温度为 -55°C . 今假定在此高度以上空气的温度恒为 -55°C , 且无对流现象, 试求

(1) 在高于地球表面 60 km 处气体 $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{Ar}(\text{g})$ 以及 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的摩尔分数;

(2) 该高度处的总压力.

解: (1) 因为在同一温度下, 某种气体的密度与每单位体积内该种分子数成正比, 与压力也成正比. 则根据 Boltzmann 公式

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

假设地表面的空气为 n' mol, 则 $n'_{\text{O}_2} = 0.21n'$ mol

$$n'_{\text{N}_2} = 0.78n', n'_{\text{Ar}} = 0.0094n', n'_{\text{CO}_2} = 0.0003n' \text{ mol}$$

$$\text{在 } 60 \text{ km 处 } n_{\text{O}_2} = n'_{\text{O}_2} \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

$$= 0.21n' \text{ mol} \exp\left(-\frac{32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 60 \times 10^3 \text{ m}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 - 55) \text{ K}}\right)$$

$$= 6.5 \times 10^{-6} n' \text{ mol}$$

$$\text{同理 } n_{\text{N}_2} = 8.85 \times 10^{-5} n' \text{ mol}$$

25. 由于离心力的作用,在离心力场中混合气体的组成将发生变化.今有一长为 80 cm 的长管,管内装有等分子数的氢气和氧气的混合气体,将长和放置在一个水平盘上,管的中部固定在盘中垂直的中心轴上,今以每分钟 3000 转的速度使盘在水平面上旋转,并设周围环境的温度保持为 20℃.

(1) 求由于旋转的原因在管之两端,每一个氧气分子以及每一个氢气分子的动能.

(2) 在达到平衡后,试根据 Boltzmann 公式分别计算两种气体在管端和管中央处的浓度比.

(3) 假定设法保持在管之中心部位氢气和氧气的浓度比为 1 : 1,总压力为 100 kPa(例如在管的中部即旋转轴中心处,缓慢通入浓度比为 1 : 1 的氢气氧气混合气体),试计算平衡后在管端处氢气和氧气的摩尔比.

(离心力 $F = ml\omega$, m 为质点的质量, l 是中心与管端的距离, ω 是质量的角速度)

解: (1) $E_{\text{动}} = \frac{1}{2}mv^2$ (由于旋转的原因的动能)

$$v = l\omega$$

$$E_{\text{动}} = \frac{1}{2}m_i l^2 \omega^2 \quad (m_i \text{ 为 } O_2 \text{ 分子和 } H_2 \text{ 分子的质量}).$$

(2) 向心力为: $F = ml\omega^2$ 类似于重力场

可以使用 Boltzmann 公式

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{ml \cdot \omega^2 l}{RT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{Ml^2 \omega^2}{RT}\right)$$

$$l = 0.8 \text{ m}, \omega = 100\pi = \frac{3000 \times 2\pi}{60}, T = 293 \text{ K}$$

$$\text{则 } \frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{Ml^2 \omega^2}{RT}\right)$$

$$\text{则 } H_2 \quad M = 2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \frac{n}{n_0}(H_2) = 0.9495$$

$$O_2 \quad M = 32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \frac{n}{n_0}(O_2) = 0.4365.$$

$$(3) \text{管端处氢氧摩尔比为: 因为 } n_{0(H_2)} : n_{0(O_2)} = 1 : 1 \quad \text{则 } \frac{n_{(H_2)}}{n_{(O_2)}} = \frac{0.9495}{0.4365} = 2.18.$$