

# 物理化学

---

# 例题和习题

李文斌

天津大学出版社

WULI HUAXUE

024-21  
0401

# 物理化学例题和习题

李文斌

天津大学出版社

## 内容提要

本书是天津大学肖衍繁、李文斌所编《物理化学》的配套教学参考书。全书共9章。各章内容包括:主要公式及适用条件,概念题、例题、习题及其解答。全书内容丰富、概念清晰、解题严谨,便于自学。

该书可作为高等学校化工、化学、轻工、纺织等类专业师生及电大、职大等有关专业师生的教学参考书。

# 物理化学例题和习题

李文斌

\*

天津大学出版社出版

(天津大学内)

邮编 300072 电话·022 27403647

河北省永清县第一胶印厂印刷

新华书店天津发行所发行

\*

开本:850×1168毫米 1/32 印张:9<sup>7</sup>/<sub>8</sub> 字数:257千字

1998年8月第1版 1998年8月第1次印刷

印数:1—5000

ISBN 7-5618-1057-1  
O·100 定价:13.00元

## 前 言

本书是天津大学物理化学教研室肖衍繁、李文斌合编的《物理化学》(天津大学出版社,1997年出版)的配套教学参考书。读者亦可单独使用。本书内容包括教材各章的主要公式及其适用条件;各章均有填空题、单项选择填空题、名词解释、简答题、例题及教材中的习题。通过各类题目的练习,对培养学生严格的科学思维和表述能力、理解基本概念以及灵活运用基础知识分析和解决实际问题,都将起到积极的作用。

本书对教材中某些习题的原始数据及答案的不当之处进行了修改。为了适应教学和为初学者进行测试,所有题后均附有答案、解题方法和简要说明。但希望读者不要依赖题解;应该尽量独立完成或彼此切磋以求得问题的解决,最后再参看题解。

本书严格执行国家标准(GB 3102.8—93)及国际标准(ISO)关于物理量的表示方法及其运算规则的规定。采用压力  $p^{\ominus} = 100\text{kPa}$  作为标准压力,在计算时除取  $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  外,其它各种基础数据皆取自教材后的附录。

本书中的许多概念题和计算题,是笔者多年来从事本科生、大专生及成人高教自学考试教学的课堂讨论题;或者是为各种类型的考试所出的部分试题。本书既可作为有关专业学生学习物理化学的参考教材,也可作为学生报考研究生时复习物理化学的参考书。

天津大学物理化学教研室主任肖衍繁教授、宋世谟教授及教研室的其他老师,对如何编好本书提出许多指导性意见并给予了大力支持,在此表示衷心感谢。

笔者对书中某些问题的考虑有可能欠妥,欢迎同行和读者批评指出。

李文斌

1998年4月于天津大学

ALB 1998/07 06

# 目 录

第一章	气体 .....	( 1 )
第二章	热力学第一定律 .....	(17)
第三章	热力学第二定律 .....	(59)
第四章	化学平衡 .....	(106)
第五章	多组分系统热力学与相平衡 .....	(148)
第六章	电化学 .....	(196)
第七章	表面现象 .....	(233)
第八章	化学动力学基础 .....	(253)
第九章	胶体化学 .....	(295)

# 第一章 气 体

## (一)主要公式及其适用条件

### 1 理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

或 
$$pV_m = RT$$

式中： $p$ 、 $V$ 、 $T$  及  $n$  的单位分别为 Pa(帕斯卡)、 $\text{m}^3$ (米<sup>3</sup>)、K(开尔文)及 mol(摩尔)。气体的摩尔体积  $V_m = V/n$ ，其单位为  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。气体常数  $R = 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。此式只适用于理想气体或近似地适用于低压真实气体。

### 2 气体分压力定义

$$p_B = y_B p$$

式中： $p_B$  为混合气体中任一组分 B 的分压力，组分 B 的摩尔分数  $y_B = n_B/n$ (总)， $p$  为混合气体的总压力。此式适用于各种混合气体。

### 3 道尔顿定律

$$p = \sum_B p_B = \sum_B n_B(RT/V)$$

或 
$$p_B = n_B RT/V$$

式中:  $V$  为混合气体的总体积。此式只适用于理想气体混合系统或近似地适用于低压真实气体混合系统。

#### 4 阿马格定律

$$V = \sum_B V_B = \sum_B n_B(RT/p)$$

或  $V_B = n_B RT/p$

式中:  $p$  为混合气体的总压力,  $V_B$  为组分 B 的分体积。此式只适用于理想气体混合系统或近似地适用于低压下的真实气体混合物。

#### 5 压缩因子定义

$$Z = pV/nRT = pV_m/RT$$

或  $Z = V_m(\text{真实})/V_m(\text{理想})$

压缩因子  $Z$  是个量纲一的纯数。在任意条件下理想气体的压缩因子皆为 1。上式适用于在任意  $T$ 、 $p$  下真实气体  $p$ 、 $V$ 、 $T$  关系的计算。

#### 6 范德华气体方程

$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

或  $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$

式中:  $a$  和  $b$  可视为只与气体性质有关的常数, 其单位分别为  $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$  和  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 皆称为范德华常数。此式适用于几个 MPa(几十个大气压)中压范围真实气体  $n$ 、 $p$ 、 $V$  的计算。

### (二) 概念题

#### 1·2·1 填空题

1. 恒压下, 物质的量恒定的某理想气体, 其体积随温度的变化

率  $(\partial V / \partial T)_p = ( \sqrt{RT} )$ 。

2. 2mol 理想气体, 在 300K、400kPa 下的体积  $V = (12.47 \times 10^{-3}) \text{ m}^3$ 。

3. 在 300K、400kPa 下, 摩尔分数  $y_B = 0.40$  的 5mol A、B 理想气体混合物。其中 A 气体的分压力  $p_A = (240) \text{ kPa}$ 。

4. 某真实气体在 400K、1700kPa 时的对比温度  $T_r = 0.9589$ , 对比压力  $p_r = 0.2208$ 。该气体的临界温度  $T_c = (617) \text{ K}$ , 临界压力  $p_c = (7.39) \text{ kPa}$ 。

5. 在一定对比温度下, 任一真实气体的压缩因子只是 ( ) 的函数。  
对 kC B: 7

6. 在任意  $T, p$  下, 理想气体的压缩因子  $Z = (1)$ 。

### 1.2.2 单项选择填空题

1. 在  $T, V$  恒定的容器中, 含有 A 和 B 两种理想气体, A 的分压力和分体积分别为  $p_A$  和  $V_A$ 。若往容器中再加入 5mol 的 C 理想气体, 则 A 的分压力  $p_A$  ( C ), A 的分体积  $V_A$  ( b )。

选择填入: (a) 变大; (b) 变小;  
 (c) 不变; (d) 条件不全无法确定

2. 在  $T, V$  恒定的容器中, 含有物质的量分别为  $n_A$  和  $n_B$  的 A 和 B 理想气体混合物, 其总压力为  $p$ , A 和 B 的分压力分别为  $p_A$  和  $p_B$ , 分体积分别为  $V_A$  和  $V_B$ 。下列各式中只有 ( ) 式是正确的。

选择填入: (a)  $p_A V = n_A RT$ ; (b)  $p V_B = (n_A + n_B) RT$ ;  
 (c)  $p_A V_A = n_A RT$ ; (d)  $p_B V_B = n_B RT$

3. 在一定  $T, p$  下, 某真实气体的  $V_m$  大于理想气体的  $V_m$ , 则该气体的压缩因子  $Z$  ( )。

选择填入: (a)  $> 1$ ; (b)  $= 1$ ; (c)  $< 1$ ; (d) 无法确定

4. 已知  $\text{H}_2$  的临界温度  $t_c = -239.9^\circ\text{C}$ , 临界压力  $p_c = 1.297$



$\times 10^3 \text{ kPa}$ 。有一氢气钢瓶,在  $25^\circ\text{C}$  时瓶中  $\text{H}_2$  的压力为  $98.0 \times 10^3 \text{ kPa}$ ,  $\text{H}_2$  一定是( )态。

选择填入:(a)气;(b)液;

(c)气-液两相平衡;(d)无法确定其状态

5. 在一个绝热良好、抽成真空的容器中,灌满压力为  $101.325 \text{ Pa}$ ,温度为  $100^\circ\text{C}$  的纯水(容器内无气体存在),此时水的饱和蒸气压  $p^*(\text{H}_2\text{O})$ ( )  $101.325 \text{ kPa}$ 。

选择填入:(a) $>$ ;(b) $<$ ;(c) $=$ ; (d)无法确定

6. 真实气体在( )的条件下,其行为与理想气体相近。

选择填入:(a)高温高压;(b)低温低压;

(c)低温高压;(d)高温低压

### 1.2.3 简答题

1. 如何定义理想气体?

2. 理想气体的微观模型是什么?

3. 温度、体积、总压及各种气体的物质的量确定的气体混合物,如何定义其中任一组分 B 的分压力  $p_B$ ?

4. 如何定义气体的临界温度和临界压力?

5. 处于临界点的各种物质有何共同特性?

### 概念题答案

1.2.1

1.  $nR/p$  2.  $12.47 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  3.  $240 \text{ kPa}$

4.  $417.14 \text{ K}$ ,  $7699.28 \text{ kPa}$  5. 对比压力 6. 1

1.2.2

1.  $p_A$  (不变),  $V_A$  (变小) 2. (a) 3.  $Z > 1$

4. 气态 5. = 6. 高温低压

1·2·3

1. 在任意温度、压力下皆符合理想气体状态方程式  $pV = nRT$  的气体,称为理想气体。

2. 从微观上来说,理想气体分子之间无作用力,分子本身不占有体积。

3. 混合气体中任一组分 B 的分压力  $p_B$  等于该气体的摩尔分数  $y_B$  与混合气体总压  $p$  的乘积,即

$$p_B = y_B p$$

4. 能够使某气体液化的最高温度,称为该气体的临界温度。在某气体的临界温度下,能够使该气体液化的最低压力,称为该气体的临界压力。

5. 处于临界状态的物质气液不分,这时  $V_m(g) = V_m(l)$ 。

### (三)教材习题解答

1—1(A) 在室温下,某盛氧气钢筒内氧气压力为 537.02 kPa,若提用  $160 \text{ dm}^3$  (在 101.325 kPa 下占的体积)的氧气后,筒内压力降为 131.72kPa。设温度不变,试用理想气体状态方程估算钢筒的体积。

解:设钢筒的体积为  $V$ ,在一定温度下,放出的那一部分氧气在筒内的“分压力”即筒内氧气减少的压力。由  $\Delta pV = p_2 V_2 = n(\text{放})RT$  可知

$$V = \frac{p_2 V_2}{\Delta p} = \frac{101.325 \text{ kPa} \times 160 \text{ dm}^3}{(537.02 - 131.72) \text{ kPa}} = 40.0 \text{ dm}^3$$

1—2(A) 带旋塞的容器中,装有一定量  $0^\circ\text{C}$ 、压力为大气压力的空气。在恒压下将其加热,同时拧开旋塞。现要求将容器内的空气量减少  $\frac{1}{3}$ ,问需要将容器加热到多少度?(设容器中气体温度均匀)

解:在加热过程中由于空气不断排出,且与大气相通,故容器

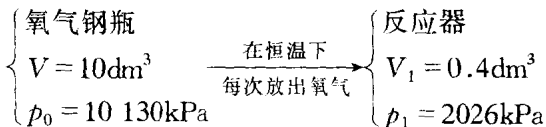
内空气的  $p$ 、 $V$  皆不变。空气物质的量减少  $1/5$  还应剩余  $4/5$ 。

故  $pV = nRT_1 = (4n/5)RT$

$$T = (5/4)T_1 = (5/4) \times 273.15\text{K} = 341.44\text{K}$$

1—3(A) 有一  $10\text{dm}^3$  的钢瓶,内储压力为  $10\ 130\text{kPa}$  的氧气。该钢瓶专用于体积为  $0.4\text{dm}^3$  的某一反应器充氧,每次充氧直到该反应器内氧气的压力为  $2026\text{kPa}$  为止。问该钢瓶内的氧可对反应器充氧多少次。

解:题给过程可表示为



当氧气的压力降至  $p_1$  时就不能再对反应器充氧,设可充  $N$  次,则

$$(p_0 - p_1)V = Np_1V_1$$

$$N = \frac{(p_0 - p_1)V}{p_1V_1} = \frac{(10\ 130 - 2\ 026)\text{kPa} \times 10\text{dm}^3}{2\ 026\text{kPa} \times 0.4\text{dm}^3} = 100\text{次}$$

1—4(A) 在一个  $2.8\text{dm}^3$  的容器中,有  $0.174\text{g}$  的  $\text{H}_2(\text{g})$  与  $1.344\text{g}$  的  $\text{N}_2(\text{g})$ 。求容器中各气体摩尔分数及  $0^\circ\text{C}$  时各气体的分压力。

解:  $M(\text{H}_2) = 2.016\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{N}_2) = 28.01\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n(\text{H}_2) = m(\text{H}_2)/M(\text{H}_2) = (0.174/2.016)\text{mol} = 0.086\ 31\ \text{mol}$$

$$n(\text{N}_2) = m(\text{N}_2)/M(\text{N}_2) = (1.344/28.01)\text{mol} = 0.047\ 98\ \text{mol}$$

$$n(\text{总}) = n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) = 0.134\ 29\ \text{mol}$$

$$y(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)/n(\text{总}) = 0.357\ 3$$

$$y(\text{H}_2) = 1 - y(\text{N}_2) = 0.642\ 7$$

$$p(\text{总}) = \frac{n(\text{总})RT}{V}$$

$$= \frac{0.134\ 29\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15\text{K}}{2.80 \times 10^{-3}\text{m}^3}$$

$$= 108\,917\text{Pa} = 108.917\text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = p(\text{总})y(\text{H}_2) = 70.001\text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = p(\text{总}) - p(\text{H}_2) = 38.916\text{ kPa}$$

1—5(A) 20°C 时将乙烷与丁烷的混合气体充入一个 0.20dm<sup>3</sup> 的抽空容器中,当容器中气体压力升至 101.325kPa,气体的质量为 0.3897g。求该混合气体的平均摩尔质量与各组分的摩尔分数。

$$\text{解: } M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30.070\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}, M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 58.123\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V = 0.20\text{dm}^3, T = 293.15\text{K}, p = 101.325\text{kPa}$$

$$n(\text{总}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101\,325\text{Pa} \times 0.20 \times 10^{-3}\text{m}^3}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 293.15\text{K}}$$

$$= 8.3147 \times 10^{-3}\text{mol}$$

该混合气体的平均摩尔质量:

$$\bar{M} = m(\text{总})/n(\text{总}) = 0.3897 \times 10^{-3}\text{kg}/8.3147 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$= 46.869 \times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \bar{M} = M(\text{C}_2\text{H}_6)y(\text{C}_2\text{H}_6) + M(\text{C}_4\text{H}_{10})y(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

$$= M(\text{C}_2\text{H}_6)y(\text{C}_2\text{H}_6) + M(\text{C}_4\text{H}_{10})\{1 - y(\text{C}_2\text{H}_6)\}$$

$$\therefore y(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{\bar{M} - M(\text{C}_4\text{H}_{10})}{M(\text{C}_2\text{H}_6) - M(\text{C}_4\text{H}_{10})} = \frac{46.869 - 58.123}{30.070 - 58.123}$$

$$= 0.4012$$

$$y(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 1 - y(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.5988$$

1—6(A) 已知混合气体中各组分的摩尔分数分别为:氯乙烯 0.88、氯化氢 0.10 及乙烯 0.02。在维持压力 101.325kPa 不变条件下,用水洗去氯化氢。求剩余干气体(即不考虑其中水蒸气)中各组分的分压力。

解:取 1mol 题给混合气体为计算的基准,用水吸收掉其中的 HCl(g)后,若不考虑水蒸气的存在,还剩下 0.88mol 的氯乙烯 0.02mol 的乙烯气体,且  $p(\text{总}) = 101.325\text{kPa}$  不变,故

$$p(\text{氯乙烯}) = y(\text{氯乙烯})p(\text{总}) = (0.88/0.90) \times 101.325\text{kPa}$$

$$= 99.073 \text{ kPa}$$

$$p(\text{乙烯}) = p(\text{总}) - p(\text{氯乙烯}) = 2.252 \text{ kPa}$$

1—7(A) 在 27°C 下, 测得总压为 100kPa 的 Ne 与 Ar 混合气体之密度为  $1.186 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。求此混合气体中 Ne 的摩尔分数与分压力。

解: 密度  $\rho = m/V$ , 与理想气体状态方程  $pV = (m/\bar{M})RT$  相结合可得:  $p\bar{M} = \rho RT$ , 故混合气体的平均摩尔质量

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \frac{\rho RT}{p} = \frac{1.186 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300.15 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} \\ &= 29.596 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\bar{M} = y(\text{Ne})M(\text{Ne}) + \{1 - y(\text{Ne})\}M(\text{Ar})$$

$$\begin{aligned} \therefore y(\text{Ne}) &= \frac{\bar{M} - M(\text{Ar})}{M(\text{Ne}) - M(\text{Ar})} = \frac{29.596 \times 10^{-3} - 39.948 \times 10^{-3}}{20.180 \times 10^{-3} - 39.948 \times 10^{-3}} \\ &= 0.5237 \end{aligned}$$

$$p(\text{Ne}) = p(\text{总})y(\text{Ne}) = 0.5237 \times 100 \text{ kPa} = 52.37 \text{ kPa}$$

1—8(A) 300K 时, 某容器中含有  $\text{H}_2$  与  $\text{N}_2$ , 总压力为 150kPa。若温度不变, 将  $\text{N}_2$  分离出后, 容器的质量减少了 14.01g, 压力降为 50kPa。试计算(a)容器的体积;(b)容器中  $\text{H}_2$  的质量;(c)容器中  $\text{H}_2$  与  $\text{N}_2$  的摩尔分数。

解: 由题给条件可知, 容器中  $\text{N}_2$  的质量  $m(\text{N}_2) = 14.01 \text{ g}$ , 各气体的分压力:  $p(\text{H}_2) = 50 \text{ kPa}$ ,  $p(\text{N}_2) = 100 \text{ kPa}$

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad n(\text{N}_2) &= m(\text{N}_2)/M(\text{N}_2) = 14.01 \text{ g}/28.013 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.500 \text{ mol} \end{aligned}$$

容器的体积:

$$\begin{aligned} V &= n(\text{N}_2)RT/p(\text{N}_2) \\ &= (0.500 \times 8.314 \times 300/100 \times 10^3) \text{ m}^3 = 12.47 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\text{(b)} \quad pV = \{n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)\}RT = \left\{0.500 \text{ mol} + \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)}\right\}RT$$

$$m(\text{H}_2) = (pV/RT - 0.500 \text{ mol})M(\text{H}_2)$$

$$\begin{aligned}
 &= \{150 \times 10^3 \times 12.47 \times 10^{-3} / (8.314 \times 300) - 0.500\} \\
 &\quad \times 2.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \\
 &= 0.504 \times 10^{-3} \text{ kg}
 \end{aligned}$$

也可用分压的概念求  $m(\text{H}_2)$ 。

$$\begin{aligned}
 n(\text{H}_2) &= m(\text{H}_2) / M(\text{H}_2) = p(\text{H}_2) V / RT \\
 &= 50 \times 10^3 \text{ Pa} \times 12.47 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &\quad \times 300 \text{ K}) \\
 &= 0.2500 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$m(\text{H}_2) = 0.2500 \text{ mol} \times 2.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.504 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(c) } y(\text{N}_2) &= n(\text{N}_2) / \{n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)\} \\
 &= 0.5 / (0.5 + 0.25) = 0.6667
 \end{aligned}$$

$$y(\text{H}_2) = 1 - y(\text{N}_2) = 0.3333$$

1—9(A) 有  $2 \text{ dm}^3$  湿空气, 压力为  $101.325 \text{ kPa}$ , 其中水蒸气的分压力为  $12.33 \text{ kPa}$ 。设空气中  $\text{O}_2$  与  $\text{N}_2$  的体积分数分别为  $0.21$  和  $0.79$ 。求水蒸气、 $\text{N}_2$  及  $\text{O}_2$  的分体积和  $\text{N}_2$  及  $\text{O}_2$  在湿空气中的分压力。

解:  $V(\text{总}) = 2 \text{ dm}^3$ , 湿空气中  $p(\text{H}_2\text{O}) = 12.33 \text{ kPa}$ ,  $p(\text{总}) = 101.325 \text{ kPa}$

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

$$y(\text{N}_2) = \{1 - y(\text{H}_2\text{O})\} \times 0.79 = 0.6939$$

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

在一定  $T$ 、 $p$  下, 任一组分 B 的分体积  $V(\text{B}) = V(\text{总})y(\text{B})$ ,

故

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

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

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

在  $T$ 、 $V$  一定条件下, 任一组分 B 的分压力  $p(\text{B}) = y(\text{B})p(\text{总})$ ,

故

$$p(\text{O}_2) = 0.1844 \times 101.325 \text{ kPa} = 18.684 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = 0.6939 \times 101.325 \text{ kPa} = 70.309 \text{ kPa}$$

也可用下列方法计算  $\text{O}_2$  及  $\text{N}_2$  的分压,即

$$\begin{aligned} p(\text{O}_2) &= \{ p(\text{总}) - p(\text{H}_2\text{O}) \} \times 0.21 \\ &= (101.325 - 12.33) \times 0.21 \text{ kPa} \\ &= 18.689 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p(\text{N}_2) &= \{ p(\text{总}) - p(\text{H}_2\text{O}) \} \times 0.79 \\ &= (101.325 - 12.33) \times 0.79 \text{ kPa} \\ &= 70.306 \text{ kPa} \end{aligned}$$

前一计算方法,由于摩尔分数只取 4 位有效数据而使分压产生偏差。后一计算方法步骤简单,结果更准些。

**1—10(A)** 一个瓶中放入水与空气,将其密封后达到平衡时,瓶内压力为  $101.325 \text{ kPa}$ ,温度为  $27^\circ\text{C}$ 。现将此瓶放入  $100^\circ\text{C}$  的沸水中,当瓶内温度稳定后,测得瓶内压力为  $222.859 \text{ kPa}$ 。问此时瓶中水的饱和蒸气压为多少? 已知  $27^\circ\text{C}$  时水的饱和蒸气压为  $3.567 \text{ kPa}$ 。设瓶内始终有水存在,且水与瓶子体积的变化均可忽略。

**解:**此题不经计算你应当知道  $100^\circ\text{C}$  时水的饱和蒸气压  $p^*(\text{H}_2\text{O}) = 101.325 \text{ kPa}$ 。题给过程为一定量的空气恒容升温过程和水的恒容蒸发过程。

始态:  $T_1 = 300.15 \text{ K}$ ,  $p_1(\text{总}) = 101.325 \text{ kPa}$ ,  $p_1^*(\text{H}_2\text{O}) = 3.567 \text{ kPa}$ 。末态:  $T_2 = 373.15 \text{ K}$ ,  $p_2(\text{总}) = 222.859 \text{ kPa}$ 。

$$\begin{aligned} p_1(\text{空气}) &= p_1(\text{总}) - p_1^*(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (101.325 - 3.567) \text{ kPa} = 97.758 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_2(\text{空气}) &= \frac{p_1(\text{空气})}{T_1} T_2 \\ &= \frac{373.15}{300.15} \times 97.758 \text{ kPa} = 121.534 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$T_2 = 373.15 \text{ K}$  时水蒸气的饱和蒸气压:

$$p_2^*(\text{H}_2\text{O}) = p_2(\text{总}) - p_2(\text{空气}) = (222.859 - 121.534)\text{kPa} \\ = 101.325 \text{ kPa}$$

1—11(A) 在一个体积为  $0.50 \text{ m}^3$  的耐压容器中, 放有  $16 \text{ kg}$  温度为  $500 \text{ K}$  的  $\text{CH}_4$  气。用理想气体状态方程式和范德华方程式分别求算容器中气体的压力。

$$\text{解: } M(\text{CH}_4) = 16.043 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, V = 0.50 \text{ m}^3,$$

$$T = 500 \text{ K}$$

$$n(\text{CH}_4) = m(\text{CH}_4) / M(\text{CH}_4) = 16 \text{ kg} / (16.043 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = 997.3 \text{ mol}$$

用  $pV = nRT$  求  $p$ , 即

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{997.3 \times 8.314 \times 500}{0.50} \text{ Pa} = 8.292 \text{ MPa}$$

用  $(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$  计算  $p$ 。

$$\text{范德华常数: } a = 0.2283 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 0.4278 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \\ = \left\{ \frac{997.3 \times 8.314 \times 500}{0.50 - 997.3 \times 0.4278 \times 10^{-4}} - \frac{0.2283 \times (997.3)^2}{(0.50)^2} \right\} \text{ Pa} \\ = 8.157 \times 10^6 \text{ Pa} = 8.157 \text{ MPa}$$

1—12(A) 求  $\text{C}_2\text{H}_4$  在  $150^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ MPa}$  下的密度。(a) 用理想气体状态方程式求; (b) 用双参数压缩因子图求。其实测值为  $442.06 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

$$\text{解: } M(\text{C}_2\text{H}_4) = 28.054 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, p = 100 \times 10^6 \text{ Pa},$$

$$T = 423.15 \text{ K}$$

用理想气体状态方程计算  $\text{C}_2\text{H}_4$  的密度:

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{100 \times 10^6 \text{ Pa} \times 28.054 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 423.15 \text{ K}} \\ = 797.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

用压缩因子图计算:



$C_2H_4$  的临界温度  $T_c = 282.34K$ , 临界压力  $p_c = 5.039MPa$

对比温度:  $T_r = T/T_c = 423.15K/282.34K = 1.50$

对比压力:  $p_r = p/p_c = 100MPa/5.039MPa = 19.85$

根据  $T_r$  及  $p_r$ , 由教材图 1—4—2 查得压缩因子  $Z$  约为 1.87。

$pV = ZnRT = Z(m/M)RT$ , 由此式可知

$$\begin{aligned}\rho(\text{实际}) &= pM/ZRT = \rho(\text{理想})/Z \\ &= 797.4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}/1.87 = 426.4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\end{aligned}$$

上述计算表明, 对于高压气体, 用压缩因子图计算的结果更符合实际, 它与实测值只相差 3.5%。

**1—13(B)** 一真空玻璃管净重 37.9365g, 在  $20^\circ\text{C}$  下充入干燥空气, 压力为 101.325kPa, 质量为 38.0739g。在同样条件下, 若充入甲烷与乙烷的混合气体, 质量为 38.0347g, 计算混合气体中甲烷的摩尔分数。

**解:** 此题应先求出空气的平均摩尔质量  $\bar{M}(\text{空气})$ , 才能算出玻璃管的体积  $V$ 。再根据  $pV = (m/\bar{M})RT$  求出混合气体的平均摩尔质量  $\bar{M}(\text{混})$ , 即可算出甲烷的摩尔分数。

$$T = 293.15K, p = 101.325kPa$$

$$\begin{aligned}\bar{M}(\text{空气}) &= y(\text{O}_2)M(\text{O}_2) + y(\text{N}_2)M(\text{N}_2) \\ &= (0.21 \times 31.999 + 0.79 \times 28.013)\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 28.85\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$m(\text{空气}) = (38.0739 - 37.9365)\text{g} = 0.1374\text{g}$$

$$n(\text{空气}) = m(\text{空气})/\bar{M}(\text{空气}) = 4.763 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$\begin{aligned}V &= n(\text{空气})RT/p \\ &= (4.763 \times 10^{-3} \times 8.314 \times 293.15/101325)\text{m}^3 \\ &= 1.146 \times 10^{-4}\text{m}^3\end{aligned}$$

$$m(\text{混}) = (38.0347 - 37.9365)\text{g} = 0.0982\text{g}$$

$$\begin{aligned}\bar{M}(\text{混}) &= m(\text{混})RT/pV \\ &= \frac{0.0982 \times 10^{-3}\text{kg} \times 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 293.15\text{K}}{101325\text{Pa} \times 1.146 \times 10^{-4}\text{m}^3}\end{aligned}$$