



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物理化学核心教程

学习指导

(第二版)

沈文霞 淳 远 王喜章 编

南京大学化学化工学院



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物理化学核心教程学习指导

(第二版)

沈文霞 淳 远 王喜章 编

南京大学化学化工学院

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是与《物理化学核心教程(第三版)》(沈文霞,王喜章,许波连,科学出版社,2016)配套的学习指导书。全书共10章,包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、化学反应动力学、电化学、表面现象和胶体分散系统。各章内容分为基本要求、把握学习要点的建议、思考题参考答案、概念题参考答案和习题解析五个部分。书后附有三套参考试卷及参考试卷答案。本书不仅提供习题答案,而且讲清思考方法和解题思路,使学习者少走弯路,达到举一反三、触类旁通和提高自学能力的目的。

本书可作为高等学校应用化学、生命科学、环境、医学、材料、能源、地学和农林等相关专业本科生学习物理化学课程的指导书,也可供有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学核心教程学习指导 / 沈文霞, 淳远, 王喜章编. —2版. —北京: 科学出版社, 2016.11

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-050521-7

I. ①物… II. ①沈… ②淳… ③王… III. ①物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第264945号

责任编辑: 丁 里 / 责任校对: 张小霞

责任印制: 赵 博 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年9月第一版 开本: 787×1092 1/16

2016年11月第二版 印张: 13 1/4

2016年11月第七次印刷 字数: 348 000

定价: 39.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

第二版前言

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材，是与《物理化学核心教程(第三版)》(沈文霞，王喜章，许波连，科学出版社，2016)配套的学习指导书。本书第一版自出版以来，受到了使用教师和学生的欢迎，在一定程度上节省了教师上习题课的时间，也便于学生在做作业和自学时遇到问题时查阅。对于“翻转课堂”的学生在课前自学时，本书可以用来检测自学的效果。书中对概念题和习题并不是只给出一个答案，而主要是讲解为什么要这样选，重点阐述解题思路，以便学生能掌握解题方法，提高自学能力，起到举一反三、触类旁通的作用。有人担心学生会不动脑筋抄答案，达不到做习题的目的，从这几年的实践来看，这种担心是多余的。因为大部分学生学习是自觉的，有的到课率低可能是对课堂教学的内容不满意，所教非所学，有的是嫌讲课进展太慢，“吃不饱”。而这类参考书可以给学生提供一个检测自学效果的参考，让学生自己掌握学习进度，提高自学的兴趣和能力。可能会有少数学生用来抄答案，那需要对学生进行学习目的性教育，而不是不提供这类参考书，因为没有参考书也可能抄别人的作业。

本书的结构和内容基本与第一版保持一致，有的章节精简了一些计算繁杂、意义不大的题目，对于超出教材要求的题目标注了“*”，有的作为附加题列于最后供需要的师生参考。而对学习要点的建议、题目的表述、分析和解法进行了全面梳理，力求更简洁、准确。书中将习惯用的“压力”全部改用“压强”表示，体现其原有的物理意义。

希望本书能对使用《物理化学核心教程(第三版)》的师生起到一定的辅教辅学作用。书中如有不当甚至错误之处，恳请读者批评指正。

编者

2016年9月于南京大学

通信联系人：沈文霞 shenwx@nju.edu.cn

第一版前言

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材，是与《物理化学核心教程》(第二版)(沈文霞，科学出版社，2009)配套的学习指导书。

要学好物理化学，必须做一定量的习题。通过解题，可以加深对物理化学基本原理的理解，提高解决问题的能力，培养提出问题的创新意识，从而牢固地掌握物理化学的基本知识。

对于物理化学初学者，最大的困惑就是课听懂了，书看懂了，但是习题不会做，或者做习题时经常出错，不能将学到的基本原理正确地用于解题，这样就不可能真正地掌握物理化学的基本知识。编者通过长期的教学实践，深入了解和体会到学生在初学物理化学时遇到的困难。目前教学课时偏少，一般不再设置教学辅导课和习题课，在课堂上教师也没有时间讲授更多的解题方法。编者编写本书的目的是，希望学生在学习时，能明确每章的基本要求，了解公式的适用条件，学会做选择题的思考方法和做计算题的解题思路，在学习中小走弯路，提高学习效率，做到举一反三、触类旁通，掌握一套自主学习和获取知识的方法，从而提高自学能力。

本书共十章，包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、化学反应动力学、电化学、表面现象和胶体分散系统。各章的内容分为以下五个部分：

- (1) 基本要求。指出学习本章应达到的基本要求。
- (2) 把握学习要点的建议。给学生在学习中作参考。
- (3) 思考题参考答案。这部分以前是教学辅导课的内容，如果学时不允许在课堂上讲，可供学生自学。
- (4) 概念题参考答案。通过选择题的解答，重要的是让学生知道为什么要这样选择，了解选择的原因之后，可以掌握同类题的解题方法，起到举一反三的作用。
- (5) 习题解析。学生一定要在自己思考的前提下，再看习题解答。不仅要知道什么是正确的答案，更重要的是考虑为什么要这样解、利用了物理化学的什么基本原理、有没有更好的解题方法。要试着再去解几道与之类似的题，达到触类旁通、提高解题能力的目的。只有这样，才能牢固掌握并灵活应用物理化学的基本原理。

我们希望本书能对《物理化学核心教程》(第二版)起到辅教、辅学的作用。但是限于编者的水平，书中定有欠妥甚至错误之处，恳请读者批评指正*。

编者

2009年5月于南京大学

* 联系方式: shenwx@nju.edu.cn.

目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 气体	1
一、基本要求	1
二、把握学习要点的建议	1
三、思考题参考答案	1
四、概念题参考答案	3
五、习题解析	5
第 2 章 热力学第一定律	11
一、基本要求	11
二、把握学习要点的建议	11
三、思考题参考答案	13
四、概念题参考答案	16
五、习题解析	18
第 3 章 热力学第二定律	26
一、基本要求	26
二、把握学习要点的建议	26
三、思考题参考答案	28
四、概念题参考答案	30
五、习题解析	32
第 4 章 多组分系统热力学	42
一、基本要求	42
二、把握学习要点的建议	42
三、思考题参考答案	43
四、概念题参考答案	45
五、习题解析	48
第 5 章 化学平衡	59
一、基本要求	59
二、把握学习要点的建议	59
三、思考题参考答案	61
四、概念题参考答案	63
五、习题解析	66

第 6 章 相平衡	80
一、基本要求	80
二、把握学习要点的建议	80
三、思考题参考答案	81
四、概念题参考答案	84
五、习题解析	87
第 7 章 化学反应动力学	100
一、基本要求	100
二、把握学习要点的建议	100
三、思考题参考答案	102
四、概念题参考答案	105
五、习题解析	109
第 8 章 电化学	128
一、基本要求	128
二、把握学习要点的建议	128
三、思考题参考答案	129
四、概念题参考答案	135
五、习题解析	139
第 9 章 表面现象	162
一、基本要求	162
二、把握学习要点的建议	162
三、思考题参考答案	163
四、概念题参考答案	167
五、习题解析	170
第 10 章 胶体分散系统	178
一、基本要求	178
二、把握学习要点的建议	178
三、思考题参考答案	179
四、概念题参考答案	182
五、习题解析	185
参考试卷(1)	191
参考试卷(2)	195
参考试卷(3)	199
参考试卷答案	202

第1章 气 体

一、基本要求

1. 了解低压下气体的几个经验定律。
2. 掌握理想气体的微观模型,能熟练使用理想气体的状态方程。
3. 掌握理想气体混合物组成的几种表示方法,注意道尔顿(Dalton)分压定律和阿马格(Amagat)分体积定律的使用前提。
4. 了解真实气体 $p-V_m$ 图的一般形状,了解临界状态的特点及超临界流体的特点。
5. 了解范德华(van der Waals)气体方程中两个修正项的意义,并能做简单计算。

二、把握学习要点的建议

本章是为今后用到气体时作铺垫的,几个经验定律在大学物理和大学化学等先行课中已有介绍,这里仅是复习一下而已。重要的是要理解理想气体的微观模型,掌握理想气体的状态方程。因为了解了理想气体的微观模型,就可以知道在什么情况下,可以把实际气体作为理想气体处理而不致带来太大的误差。通过例题和习题的练习,能熟练地使用理想气体的状态方程,掌握 p, V, T 和物质的量 n 这几个物理量之间的运算。物理量的运算既要进行数字运算,也要进行单位运算,一开始就要规范解题方法,为今后能准确、规范地解物理化学习题打下基础。

掌握道尔顿分压定律和阿马格分体积定律的使用前提,以免今后在不符合这种前提下使用而导致计算错误。

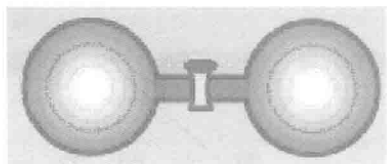
在教师使用“物理化学核心教程电子课件(第三版)”(沈文霞,科学出版社,2016)讲课时,要认真听讲,注意在 PowerPoint 动画中真实气体的 $p-V_m$ 图,掌握实际气体在什么条件下才能液化、临界点是什么含义等,为以后学习相平衡打下基础。

三、思考题参考答案

1. 如何使一个尚未破裂而被打瘪的乒乓球恢复原状?采用了什么原理?

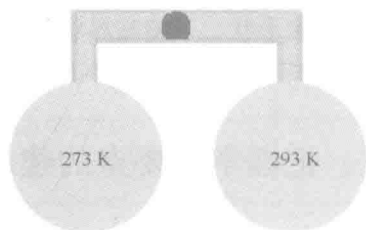
答 将打瘪的乒乓球浸泡在热水中,使球的壁变软,球中空气受热膨胀,可使其恢复球状,采用的是气体热胀冷缩的原理。另外,球形物体的表面积最小,总的表面能最低,各点的受力相等,当乒乓球受热球体变软时会自动收缩成球形,使系统处于最稳定的状态(见第9章)。

2. 在两个密封、绝热、体积相等的容器中，装有压强相等的某种理想气体。这两个容器中气体的温度是否相等？



答 不一定相等。根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ ，只有当两者的物质的量也相同时，温度才会相等。

3. 两个容积相同的玻璃球内充满氮气，两球中间用一根玻璃管相通，管中间有一汞滴将两边的气体分开。当左边球的温度为 273 K，右边球的温度为 293 K 时，汞滴处在管子的中间，达成平衡。



- (1) 若将左边球的温度升高 10 K，中间的汞滴将向哪边移动？
- (2) 若将两个球的温度同时都升高 10 K，中间的汞滴将向哪边移动？

答 (1) 左边球的温度升高，气体体积膨胀，推动汞滴向右边移动。

(2) 两个球的温度同时都升高 10 K，汞滴仍向右边移动。因为左边球的起始温度低，升高 10 K 所占的比例比右边的大， $283/273$ 大于 $303/293$ ，所以膨胀的体积(或保持体积不变时增加的压强)左边的比右边的大。

4. 在大气压强下，将沸腾的开水迅速灌入保温瓶中，达保温瓶容积的 70%左右，尽快盖上软木塞，防止保温瓶漏气，人迅速离开保温瓶。会发生什么现象？为什么？

答 软木塞会崩出。这是因为保温瓶中的剩余气体被热水加热后膨胀，当与迅速蒸发的水蒸气的压强加在一起大于外面压强时，就会使软木塞崩出。如果软木塞盖得太紧，甚至会使保温瓶爆炸。防止的方法是，在灌开水时不要灌得太快，且要将保温瓶灌满，使瓶中不留空气。

5. 当某个纯物质的气、液两相处于平衡时，不断升高平衡温度，这时处于平衡状态的气、液两相的摩尔体积将如何变化？

答 升高平衡温度，纯物质的饱和蒸气压也升高。但由于液体的可压缩性较小，热膨胀仍占主要地位，因此液体的摩尔体积会随着温度的升高而升高。而蒸气易被压缩，当饱和蒸气压变大时，气体的摩尔体积会变小。随着平衡温度的不断升高，气体与液体的摩尔体积逐渐接近。当气体的摩尔体积与液体的摩尔体积相等时，两相的界面消失，混为一体，这时的温度就是临界温度。

6. 分别讨论道尔顿分压定律和阿马格分体积定律的适用条件。

答 这两个定律原则上只适用于理想气体。道尔顿分压定律要在混合气体的温度和体积不变的前提下, 某个组分的分压等于在该温度和体积下单独存在时的压强。阿马格分体积定律要在混合气体的温度和总压不变的前提下, 某个组分的分体积等于在该温度和压强下单独存在时所占有的体积。

7. 有一种气体的状态方程为 $pV_m = RT + bp$ (b 为大于零的常数), 试分析这种气体与理想气体有何不同。将这种气体进行真空膨胀, 气体的温度会不会下降?

答 将气体的状态方程改写为 $p(V_m - b) = RT$, 与理想气体的状态方程相比, 这个状态方程只校正了体积项, 未校正压强项。说明这种气体分子自身的体积不能忽略, 而分子之间的相互作用力仍可以忽略不计。因此, 将这种气体进行真空膨胀时, 气体的温度不会下降, 这一点与理想气体相同。

8. 当各种物质都处于临界点时, 它们有哪些共同特性?

答 在临界点时, 液体和气体的摩尔体积相等, 物质的气-液界面消失, 混为一体, 成为一种既不同于液相、又不同于气相的特殊流体。高于临界温度, 无论用多大的压强都无法使这种特殊流体液化, 这时的流体就是超临界流体。

四、概念题参考答案

1. 在温度、容积恒定的容器中, 含有 A 和 B 两种理想气体, 这时 A 的分压和分体积分别是 p_A 和 V_A 。若在容器中再加入一定量的理想气体 C, 则 p_A 和 V_A 的变化为

()

- (A) p_A 和 V_A 都变大 (B) p_A 和 V_A 都变小
(C) p_A 不变, V_A 变小 (D) p_A 变小, V_A 不变

答 (C)。因为温度和容积恒定, 这种情况符合使用道尔顿分压定律的前提, 所以加入一定量的理想气体 C 时, A 的分压 p_A 不变。但这种情况不符合阿马格分体积定律的使用前提, 混合系统的总压增加, 会使 A 的分体积 V_A 变小。

2. 在温度 T 、容积 V 都恒定的容器中, 含有 A 和 B 两种理想气体, 它们的物质的量、分压、分体积分别为 n_A, p_A, V_A 和 n_B, p_B, V_B , 容器中的总压为 p 。试判断下列公式中正确的是

()

- (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) $p_B V_B = n_B RT$

答 (A)。题目所给的等温、等容的条件是道尔顿分压定律的适用条件, 所以只有(A)的计算式是正确的。其余的 n, p, V, T 之间的关系不匹配。

3. 已知氢气的临界温度和临界压强分别为 $T_c = 33.3 \text{ K}$, $p_c = 1.297 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。有一氢气钢瓶, 在 298 K 时瓶内压强为 $98.0 \times 10^6 \text{ Pa}$, 这时氢气的状态为

()

- (A) 液态 (B) 气态

(C) 气、液两相平衡 (D) 无法确定

答 (B)。因为温度和压强都高于临界值，所以是处在超临界区域，这时的状态为气态，更确切地说是处于超临界流体状态。在这样高的温度下，无论加多大压强，都不能使氢气液化。

4. 在一个绝热的真空容器中，灌满 373 K 和压强为 101.325 kPa 的纯水，不留一点空隙，这时水的饱和蒸气压 ()

(A) 等于零 (B) 大于 101.325 kPa
(C) 小于 101.325 kPa (D) 等于 101.325 kPa

答 (D)。饱和蒸气压是物质的本性，与是否留有空间无关，只要温度定了，其饱和蒸气压就有定值，查化学数据表就能得到，与水所处的环境没有关系。

5. 真实气体在以下哪个条件下，可以近似作为理想气体处理 ()

(A) 高温、高压 (B) 低温、低压
(C) 高温、低压 (D) 低温、高压

答 (C)。这时分子之间的距离很大，占有的体积很大，分子间的作用力和分子自身所占有的体积都可以忽略不计。

6. 298 K 时，地面上有一个直径为 1 m 的充了空气的球，其中压强为 100 kPa。将球带至高空，温度降为 253 K，球的直径胀大到 3 m，此时球内的压强为 ()

(A) 33.3 kPa (B) 9.43 kPa
(C) 3.14 kPa (D) 28.3 kPa

答 (C)。升高过程中，球内气体的物质的量没有改变，利用理想气体的状态方程，可以计算在高空中球内的压强。

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{p_2 V_2}{RT_2}$$

$$p_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{V_2 T_1} = \frac{100 \text{ kPa} \times 253 \text{ K}}{298 \text{ K}} \times \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 = 3.14 \text{ kPa}$$

7. 使真实气体液化的必要条件是 ()

(A) 压强大于 p_c (B) 温度低于 T_c
(C) 体积等于 $V_{m,c}$ (D) 同时升高温度和压强

答 (B)。 T_c 是临界温度，是能使气体液化的最高温度，若高于临界温度，无论加多大压强都无法使气体液化。

8. 在一个等温、容积为 2 dm³ 的真空容器中，依次充入温度相同、始态为 100 kPa，2 dm³ 的 N₂(g) 和 200 kPa，1 dm³ 的 Ar(g)，设两者形成理想气体混合物，则容器中总的压强为 ()

(A) 100 kPa (B) 150 kPa
(C) 200 kPa (D) 300 kPa

答 (C)。等温下，在容积为 2 dm³ 的真空容器中单独充入 N₂(g)，它的压强 p_{N_2} 等

于 100 kPa。若单独充入 Ar(g)，它的压强 p_{Ar} 也等于 100 kPa。在等温、等容的条件下，理想气体的这种混合符合道尔顿分压定律，所以混合后总的压强等于两个分压之和，即

$$p = p_{\text{N}_2} + p_{\text{Ar}} = (100 + 100) \text{ kPa} = 200 \text{ kPa}$$

9. 298 K 时，往容积都等于 2 dm^3 并预先抽空的容器 A、B 中分别灌入 100 g 和 200 g 水，当达到平衡时，两容器中的压强分别为 p_A 和 p_B ，两者的关系为 ()

- (A) $p_A < p_B$ (B) $p_A > p_B$ (C) $p_A = p_B$ (D) 无法确定

答 (C)。饱和蒸气压是物质的特性，只与温度有关。在这样的容器中，水不可能全部蒸发为气体，在气、液两相平衡共存时，只要温度相同，它们的饱和蒸气压也应该相等。

10. 273 K，101.325 kPa 时， $\text{CCl}_4(\text{l})$ 的蒸气可以近似看作理想气体。已知 $\text{CCl}_4(\text{l})$ 的摩尔质量为 $154 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则在该条件下， $\text{CCl}_4(\text{l})$ 气体的密度为 ()

- (A) $6.87 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (B) $4.52 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
(C) $6.42 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (D) $3.44 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

答 (A)。通常将 273 K，101.325 kPa 称为标准状态，在该状态下，1 mol 任意物质气体的体积都等于 22.4 dm^3 。根据密度的定义：

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{154 \text{ g}}{22.4 \text{ dm}^3} = 6.87 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

五、习题解析

1. 在两个容积均为 V 的烧瓶中装有氮气，烧瓶之间有细管相通，细管的体积可以忽略不计。若将两个烧瓶均浸入 373 K 的开水中，测得气体压强为 60 kPa。若一个烧瓶浸在 273 K 的冰水中，另一个仍然浸在 373 K 的开水中，达到平衡后，求这时气体的压强。设气体为理想气体。

解 因为两个容器是相通的，所以压强相同。设在开始时的温度和压强分别为 T_1, p_1 ，后来的压强为 p_2 ， T_2 为 273 K。系统中氮气的物质的量保持不变， $n = n_1 + n_2$ 。根据理想气体的状态方程，有

$$\frac{p_1 2V}{RT_1} = \frac{p_2 V}{RT_1} + \frac{p_2 V}{RT_2}$$

化简得

$$\frac{2p_1}{T_1} = p_2 \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

$$p_2 = 2p_1 \times \frac{T_2}{T_2 + T_1} = 2 \times 60 \text{ kPa} \times \frac{273 \text{ K}}{(273 + 373) \text{ K}} = 50.7 \text{ kPa}$$

2. 将温度为 300 K，压强为 1800 kPa 的钢瓶中的氮气放一部分到体积为 20 dm^3 的储气瓶中，使储气瓶压强在 300 K 时为 100 kPa，这时原来钢瓶中的压强降为 1600 kPa(假

设温度未变)。试求原钢瓶的体积。设气体为理想气体。

解 设钢瓶的体积为 V ，原有气体的物质的量为 n_1 ，剩余气体的物质的量为 n_2 ，放入储气瓶中的气体物质的量为 n 。根据理想气体的状态方程

$$\begin{aligned}
 p_1 V &= n_1 RT & p_2 V &= n_2 RT \\
 n &= n_1 - n_2 = \frac{p_1 V}{RT} - \frac{p_2 V}{RT} = \frac{V}{RT} (p_1 - p_2) \\
 n &= \frac{p_3 V_3}{RT} = \frac{100 \text{ kPa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 0.80 \text{ mol} \\
 V &= \frac{nRT}{p_1 - p_2} = \frac{0.80 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{(1800 - 1600) \text{ kPa}} = 9.98 \text{ dm}^3
 \end{aligned}$$

3. 用电解水的方法制备氢气时，氢气总是被水蒸气饱和，现在用降温的方法去除部分水蒸气。将在 298 K 条件下制得的饱和了水蒸气的氢气通入 283 K、压强恒定为 128.5 kPa 的冷凝器中，试计算在冷凝前后混合气体中水蒸气的摩尔分数。已知在 298 K 和 283 K 时，水的饱和蒸气压分别为 3.167 kPa 和 1.227 kPa。混合气体可近似作为理想气体。

解 水蒸气所占的摩尔分数近似等于水蒸气压强与冷凝操作的总压之比。

在冷凝器进口处， $T=298 \text{ K}$ ，混合气体中水蒸气的摩尔分数为

$$x_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{p_1(\text{H}_2\text{O})}{p} = \frac{3.167 \text{ kPa}}{128.5 \text{ kPa}} = 0.025$$

在冷凝器出口处， $T=283 \text{ K}$ ，混合气体中水蒸气的摩尔分数为

$$x_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})}{p} = \frac{1.227 \text{ kPa}}{128.5 \text{ kPa}} = 0.0095$$

可见这样处理以后，氢气中的含水量下降了很多。

4. 某气柜内储存氯乙烯 $\text{CH}_2 = \text{CHCl}(\text{g})$ 300 m^3 ，压强为 122 kPa，温度为 300 K。求气柜内氯乙烯气体的密度和质量。若提用其中的 100 m^3 ，相当于氯乙烯的物质的量为多少？已知其摩尔质量为 $62.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，设气体为理想气体。

解 根据已知条件，气柜内储存氯乙烯的物质的量为 $n = \frac{pV}{RT}$ ，则氯乙烯的质量为

$m = nM$ 。根据密度的定义 $\rho = \frac{m}{V}$ ，将以上关系式代入，消去相同项，得

$$\begin{aligned}
 \rho &= \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT} = \frac{62.5 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 122 \times 10^3 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} \\
 &= 3.06 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 3.06 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \\
 m &= \rho V = 3.06 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 300 \text{ m}^3 = 918 \text{ kg}
 \end{aligned}$$

提用其中的 100 m^3 ，相当于提用总物质的量的 $\frac{1}{3}$ ，则提用的物质的量为

$$n = \frac{1}{3} n_{\text{总}} = \frac{1}{3} \frac{pV}{RT} = \frac{1}{3} \times \frac{122 \times 10^3 \text{ Pa} \times 300 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 4891 \text{ mol}$$

5. 有氮气和甲烷的气体混合物 100 g, 已知氮气的质量分数为 0.31。在 420 K 和一定压强下, 混合气体的体积为 9.95 dm³。求混合气体的总压和各组分的分压。假定混合气体遵守道尔顿分压定律。已知氮气和甲烷的摩尔质量分别为 28 g·mol⁻¹ 和 16 g·mol⁻¹。

解 混合气体中, 氮气和甲烷的物质的量分别为

$$n_{\text{N}_2} = \frac{m}{M} = \frac{0.31 \times 100 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.11 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{(1 - 0.31) \times 100 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.31 \text{ mol}$$

混合气体的总压为

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{(1.11 + 4.31) \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 420 \text{ K}}{9.95 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 1902 \text{ kPa}$$

混合气体中, 氮气和甲烷气的分压分别为

$$p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{CH}_4}} \times p_{\text{总}} = \frac{1.11}{1.11 + 4.31} \times 1902 \text{ kPa} = 389.5 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{CH}_4} = (1902 - 389.5) \text{ kPa} = 1512.5 \text{ kPa}$$

6. 300 K 时, 某一容器中含有 H₂(g) 和 N₂(g) 两种气体的混合物, 压强为 152 kPa。将 N₂(g) 分离后, 只留下 H₂(g), 保持温度不变, 压强降为 50.7 kPa, 气体质量减少了 14 g。已知 N₂(g) 和 H₂(g) 的摩尔质量分别为 28 g·mol⁻¹ 和 2.0 g·mol⁻¹。试计算: (1) 容器的体积; (2) 容器中 H₂(g) 的质量; (3) 容器中最初气体混合物中 H₂(g) 和 N₂(g) 的摩尔分数。

解 (1) 这是一个等温、等容的过程, 可以使用道尔顿分压定律, 利用 N₂(g) 分离后, 容器中压强和质量的下降, 计算 N₂(g) 的物质的量, 借此来计算容器的体积。

$$p_{\text{N}_2} = p - p_{\text{H}_2} = (152 - 50.7) \text{ kPa} = 101.3 \text{ kPa}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{m(\text{N}_2)}{M_{\text{N}_2}} = \frac{14 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}$$

$$V = \frac{n_{\text{N}_2} RT}{p_{\text{N}_2}} = \frac{0.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{101.3 \text{ kPa}} = 12.3 \text{ dm}^3$$

(2) $p_{\text{N}_2} = 101.3 \text{ kPa}$, $p_{\text{H}_2} = 50.7 \text{ kPa}$, 在 T, V 不变的情况下, 根据道尔顿分压定律, 有

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{N}_2}} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{N}_2}} = \frac{50.7 \text{ kPa}}{101.3 \text{ kPa}} = 0.5$$

$$n_{\text{H}_2} = 0.5 n_{\text{N}_2} = 0.5 \times 0.5 \text{ mol} = 0.25 \text{ mol}$$

$$m(\text{H}_2) = n_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} = 0.25 \text{ mol} \times 2.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.5 \text{ g}$$

$$(3) \quad x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2}} = \frac{0.5 \text{ mol}}{(0.5 + 0.25) \text{ mol}} = 0.67$$

$$x_{\text{H}_2} = 1 - 0.67 = 0.33$$

7. 设在某水煤气样品中, 各组分的质量分数分别为 $w(\text{H}_2) = 0.064$, $w(\text{CO}) = 0.678$, $w(\text{N}_2) = 0.107$, $w(\text{CO}_2) = 0.140$, $w(\text{CH}_4) = 0.011$ 。试计算: (1) 混合气中各气体的摩尔分数; (2) 当混合气在 670 K 和 152 kPa 时的密度; (3) 各气体在上述条件下的分压。

解 设水煤气的总质量为 100g, 则各物质的质量分数乘以总质量即为各物质的质量, 所以在水煤气样品中各物质的物质的量分别为(各物质的摩尔质量请读者自行查阅)

$$(1) \quad n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{w(\text{H}_2) \times 100 \text{ g}}{M(\text{H}_2)} = \frac{6.4 \text{ g}}{2.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.20 \text{ mol}$$

同理有

$$n(\text{CO}) = \frac{67.8 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.42 \text{ mol} \quad n(\text{N}_2) = \frac{10.7 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.38 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = \frac{14.0 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.32 \text{ mol} \quad n(\text{CH}_4) = \frac{1.1 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.07 \text{ mol}$$

$$n_{\text{总}} = \sum n_{\text{B}} = (3.20 + 2.42 + 0.38 + 0.32 + 0.07) \text{ mol} = 6.39 \text{ mol}$$

$$x(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{总}}} = \frac{2.42 \text{ mol}}{6.39 \text{ mol}} = 0.379$$

同理

$$x(\text{H}_2) = 0.500 \quad x(\text{N}_2) = 0.059 \quad x(\text{CO}_2) = 0.050 \quad x(\text{CH}_4) = 0.011$$

(2) 因为 $pV = n_{\text{总}}RT$, 所以

$$V = \frac{n_{\text{总}}RT}{p} = \frac{6.39 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 670 \text{ K}}{152 \text{ kPa}} = 234.2 \text{ dm}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{100 \text{ g}}{234.2 \text{ dm}^3} = 0.427 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(3) 根据道尔顿分压定律 $p_{\text{B}} = px_{\text{B}}$, 所以

$$p(\text{H}_2) = x(\text{H}_2)p = 0.5 \times 152 \text{ kPa} = 76.0 \text{ kPa}$$

同理

$$p(\text{CO}) = 57.6 \text{ kPa} \quad p(\text{N}_2) = 8.97 \text{ kPa}$$

$$p(\text{CO}_2) = 7.60 \text{ kPa} \quad p(\text{CH}_4) = 1.67 \text{ kPa}$$

8. 288 K 时, 容积为 20 dm³ 的氧气钢瓶上压力表的读数为 10.13 MPa, 氧气被使用一段时间后, 压力表的读数降为 2.55 MPa, 试计算使用掉氧气的质量。设近似可以使用理想气体的状态方程。已知 $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 在氧气被使用前, 钢瓶中含氧气的质量 m_1 为

$$\begin{aligned}
 m_1 &= nM = \frac{p_1 V}{RT} \times M \\
 &= \frac{10.13 \times 10^6 \text{ Pa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288 \text{ K}} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.71 \text{ kg}
 \end{aligned}$$

氧气被使用后, 钢瓶中剩余氧气的质量 m_2 为

$$\begin{aligned}
 m_2 &= \frac{p_2 V}{RT} \times M \\
 &= \frac{2.55 \times 10^6 \text{ Pa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288 \text{ K}} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.68 \text{ kg}
 \end{aligned}$$

则使用掉的氧气的质量为

$$m = m_1 - m_2 = (2.71 - 0.68) \text{ kg} = 2.03 \text{ kg}$$

使用掉的氧气的质量也可以从压强下降来计算:

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{\Delta p V}{RT} \times M \\
 &= \frac{(10.13 - 2.55) \times 10^6 \text{ Pa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288 \text{ K}} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.03 \text{ kg}
 \end{aligned}$$

9. 由氯乙烯($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)、氯化氢(HCl)和乙烯(C_2H_4)构成的理想气体混合物, 各组分的摩尔分数分别为 $x(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = 0.89$, $x(\text{HCl}) = 0.09$, $x(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.02$ 。在恒定温度和压强为 101.325 kPa 的条件下, 用水淋洗混合气以去除氯化氢, 但是留下的水蒸气分压为 2.666 kPa 。试计算洗涤后的混合气中氯乙烯和乙烯的分压。

解 将氯化氢去除后, 在留下的混合气中, 氯乙烯和乙烯所具有的压强为

$$p = (101.325 - 2.666) \text{ kPa} = 98.659 \text{ kPa}$$

根据原来混合物中氯乙烯和乙烯的摩尔分数, 分别计算它们的分压, 即

$$\begin{aligned}
 p(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) &= p \times \frac{0.89}{0.89 + 0.02} = 98.659 \text{ kPa} \times \frac{0.89}{0.91} = 96.49 \text{ kPa} \\
 p(\text{C}_2\text{H}_4) &= 98.659 \text{ kPa} \times \frac{0.02}{0.91} = 2.17 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

或

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = p - p(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = (98.659 - 96.49) \text{ kPa} = 2.17 \text{ kPa}$$

10. 在 273 K 和 40.53 MPa 时, 测得氮气的摩尔体积为 $7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 试用理想气体状态方程计算氮气的摩尔体积, 并说明为什么实验值和计算值两个数据有差异。

$$\text{解 } V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{40.53 \times 10^6 \text{ Pa}} = 5.60 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为压强太高, $\text{N}_2(\text{g})$ 已经偏离理想气体的行为。

*11. 有 $1 \text{ mol } \text{N}_2(\text{g})$, 在 273 K 时的体积为 70.3 cm^3 , 试计算其压强(实验测定值为 40.5 MPa), 并说明以下两种计算结果为什么有差异: (1)用理想气体状态方程; (2)用范德华方程。已知范德华常数 $a = 0.1368 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.386 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} \text{解 (1)} \quad p &= \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{70.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3} \\ &= 32.3 \times 10^6 \text{ Pa} = 32.3 \text{ MPa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(2)} \quad p &= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left[\frac{8.314 \times 273}{(70.3 - 38.6) \times 10^{-6}} - \frac{0.1368}{(70.3 \times 10^{-6})^2} \right] \text{ Pa} \\ &= 43.9 \times 10^6 \text{ Pa} = 43.9 \text{ MPa} \end{aligned}$$

从计算结果可知，因为压强太高，气体已偏离理想气体的行为，用范德华方程计算误差更小一些。

*12. 在一个容积为 0.5 m^3 的钢瓶内放有 16 kg 温度为 500 K 的 $\text{CH}_4(\text{g})$ ，试计算容器内的压强：(1)用理想气体状态方程；(2)用范德华方程。已知 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的范德华常数 $a = 0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 0.427 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{CH}_4(\text{g})$ 的摩尔质量 $M(\text{CH}_4) = 16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} \text{解 (1)} \quad n(\text{CH}_4) &= \frac{m}{M} = \frac{16 \text{ kg}}{16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1000 \text{ mol} \\ p &= \frac{nRT}{V} = \frac{1000 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500 \text{ K}}{0.5 \text{ m}^3} = 8.314 \text{ MPa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(2)} \quad p &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \\ &= \left(\frac{1000 \times 8.314 \times 500}{0.50 - 1000 \times 0.427 \times 10^{-4}} - \frac{0.228 \times 1000^2}{0.5^2} \right) \text{ Pa} = 8.18 \text{ MPa} \end{aligned}$$