

大学课程
辅导与应试
系列丛书

● 南北名校联合 ● 四方名师打造 ● 天下名品汇粹

物理化学习题解析

李文斌

- 知识要点
- 例题精讲
- 强化训练



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书是天津大学肖衍繁、李文斌所编著的《物理化学》(第2版)的配套教学参考书,读者可单独使用。全书共9章。各章内容包括:主要公式及适用条件、概念题及解答、教材习题解答。全书内容丰富、概念清晰、解题严谨、便于自学。

本书可作为高等学校化工、化学、轻工、材料、纺织、制药及环保等专业师生及电大、职大等有关专业师生的教学参考书

图书在版编目(CIP)数据

物理化学习题解析/李文斌编著.——天津:天津大学出版社,2004.3

ISBN 7-5618-1901-3

I.物… II.李… III.物理化学—高等学校—解
题 IV.064-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第011505号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨风和
地 址 天津市卫津路92号天津大学内(邮编:300072)
网 址 www.tjup.com
电 话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
印 刷 河北省昌黎县人民胶印厂
经 销 全国各地新华书店
开 本 148mm×210mm
印 张 9.875
字 数 308千
版 次 2004年3月第1版
印 次 2004年3月第1次
印 数 1-4000
定 价 15.00元

前 言

本书是天津大学物理化学教研室肖衍繁、李文斌合编著的《物理化学》(第2版)的配套教学参考书。读者也可单独使用。

全书分9章,各章由三部分组成。

第一部分是主要公式及其适用条件。共列出112个主要公式及其在不同条件下的计算式,准确地指明其适用条件。这是分析问题、解决问题的依据和基础,应当熟练识记。

第二部分是概念题。共编入236个填空题和选择填空题(个别章还有简答题),其中有许多题需经过简单的计算或推导才能填入。笔者在解答中对其中大部分的题写明了判断思路和结果。

第三部分是习题解答。共编入计算题、证明(或推导)题及作图(或图示)题共257题。有些题有多种解法,由于篇幅所限,一般只给出一种初学者容易想到而且是比较简单的解法,并扼要说明解题思路、解题关键和计算结果。仅有少量题介绍了多种解法,给读者以启发并达到举一反三、事半功倍之目的。读者通过自己独立思考和解题,才能加深对基本概念、基本原理和主要公式的理解,培养严格的科学思维和表述能力,以及分析问题和解决实际问题的能力。

本书力争严格执行国家标准(GB3100—93至GB3102—93)及国际标准(ISO)关于物理量的表述和运算方法。

书中的许多题是笔者多年来从事物理化学教学和辅导班的课堂讨论题,或者为《物理化学》考试所出的试题,或者是根据个人的体会新编的题。本书可作为各类院校《物理化学》教学参考书,也可作为报考研究生复习《物理化学》的参考书。

肖衍繁教授为本书编写提供了大量的题目并审阅了全书,提出许

多修改意见。宋世谟教授对书中许多题的解法提出指导性意见,在此表示衷心感谢。

由于笔者水平所限,对一些问题的处理可能欠妥,谬误之处敬请广大读者和同行赐教。

李文斌

2003年8月于天津大学

目 录

第1章 气 体	1
§ 1.1 主要公式及其适用条件	1
§ 1.2 概念题	3
概念题答案	5
§ 1.3 教材习题解答	7
第2章 热力学第一定律	18
§ 2.1 主要公式及其适用条件	18
§ 2.2 概念题	22
概念题答案	27
§ 2.3 教材习题解答	30
第3章 热力学第二定律	57
§ 3.1 主要公式及其适用条件	57
§ 3.2 概念题	62
概念题答案	68
§ 3.3 教材习题解答	75
第4章 化学平衡	107
§ 4.1 主要公式及其适用条件	107
§ 4.2 概念题	110
概念题答案	115
§ 4.3 教材习题解答	120
第5章 多组分系统热力学与相平衡	152
§ 5.1 主要公式及其适用条件	152
§ 5.2 概念题	156
概念题答案	161
§ 5.3 教材习题解答	164

第6章 电 化 学	203
§ 6.1 主要公式及其适用条件	203
§ 6.2 概念题	206
概念题答案	210
§ 6.3 教材习题解答.....	214
第7章 表面现象	240
§ 7.1 主要公式及其适用条件	240
§ 7.2 概念题	242
概念题答案	245
§ 7.3 教材习题解答.....	248
第8章 化学动力学基础	260
§ 8.1 主要公式及其适用条件	260
§ 8.2 概念题	263
概念题答案	268
§ 8.3 教材习题解答.....	270
第9章 胶体化学	296
§ 9.1 主要公式及其适用条件	296
§ 9.2 概念题	297
概念题答案	300
§ 9.3 教材习题解答.....	302

第 1 章 气 体

§ 1.1 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： $V_m = V/n$ 称为气体的摩尔体积，单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ； p 、 V 、 T 及 n 的单位分别为 Pa(帕斯卡)、 m^3 (米³)、K(开尔文)及 mol(摩尔)； R 为摩尔气体常数， $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

此式适用于理想气体或近似地适用于低压下的真实气体。

2. 混合气体的平均摩尔质量

$$\bar{M} = \sum_{\text{B}} y_{\text{B}} M_{\text{B}}$$

式中： M_{B} 为物质 B 的摩尔质量，其单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $y_{\text{B}} = n_{\text{B}} / \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}$ ，称为物质 B 的摩尔分数； $\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} = n$ (总) 即系统中气态物质总的物质的量。

3. 气体分压力定义

$$p_{\text{B}} = y_{\text{B}} p$$

式中： p_{B} 为混合气体中任一组分 B 的分压力； y_{B} 为组分 B 的摩尔分数。

4. 道尔顿定律

$$p = \sum_{\text{B}} p_{\text{B}} = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} (RT/V)$$

或

$$p_{\text{B}} = n_{\text{B}} RT/V$$

式中: p 为混合气体总压力; V 为混合气体总体积; p_B 为组分 B 在混合气体温度下, 单独占有混合气体总体积 V 时所产生的压力。

上式适用于理想气体或低压真实气体的混合物。

5. 阿马加定律

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

或

$$V_B^* = n_B RT/p$$

式中: V_B^* 为纯物质 B 在混合气体的 T 、 p 下, 单独存在时所占的体积, 称为物质 B 的分体积。

此式适用于理想气体或近似地适用于低压下的真实气体混合物。

6. $y_B = n_B/n = p_B/p = V_B^*/V$

此式只适用于理想气体混合物。

7. 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, 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 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

上式适用于几个 MPa (几十个大气压力) 中压范围内真空气体 n 、 p 、 V 的计算。

8. 对比参数

对比温度: $T_r = T/T_c$

对比压力: $p_r = p/p_c$

对比体积: $V_{m,r} = V_m/V_{m,c}$

式中: T_c 、 p_c 及 $V_{m,c}$ 分别为某物质的临界温度、临界压力和临界摩尔体积。 T_r 、 p_r 及 $V_{m,r}$ 的量纲皆为一。

9. 压缩因子的定义

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

或

$$Z = V_m(\text{真实})/V_m(\text{理想})$$

式中: $V_m(\text{真实})$ 与 $V_m(\text{理想})$ 分别为在同样 T 、 p 下真实气体与理想气

体的摩尔体积。 Z 的量纲为一。

上式适用于任意 T 、 p 下真实气体的 p 、 V 、 n 、 T 关系的计算。当 $Z > 1$ 时,说明真实气体较理想气体难被压缩; $Z < 1$ 时,表明真实气体较理想气体易被压缩; $Z = 1$ 时则为理想气体。

§ 1.2 概念题

1.2.1 填空题

1. 在恒压下,某理想气体的体积随温度的变化率 $(\partial V/\partial T)_p =$ _____。(写出式子)

2. 由物质的量为 n_A 的 A 气体与物质的量为 n_B 的 B 气体组成的理想气体混合物,其总压力与总体积为 p 和 V ,温度为 T 。设该气体混合物中气体 B 的分压力与分体积为 p_B 与 V_B ,根据道尔顿定律 $p_B =$ _____;根据阿马加定律 $V_B =$ _____。(均写出具体式子)

3. 物质的量为 5 mol 的理想气体混合物,其中组分 B 的物质的量为 2 mol,已知在 30°C 下该混合气体的体积为 10 dm³,则组分 B 的分压力 $p_B =$ _____ kPa,分体积 $V_B =$ _____ dm³。(填入具体数值)

4. 已知在温度 T 下,理想气体 A 的密度 ρ_A 为理想气体 B 的密度 ρ_B 的两倍,而 A 的摩尔质量 M_A 却是 B 的摩尔质量 M_B 的一半。现在温度 T 下,将相同质量的气体 A 和 B 放入到体积为 V 的真空密闭容器中,此时两气体的分压力之比 $p_A/p_B =$ _____。(填入具体数值)

5. 在任何温度、压力条件下,压缩因子恒为 1 的气体为 _____。若某条件下的真实气体的 $Z > 1$,则说明该气体的 V_m _____ 同样条件下的理想气体的 V_m ,也就是该真实气体比同条件下的理想气体 _____ 压缩。

6. 液体饱和蒸气压是指 _____。液体的沸点则是指 _____。

7. 一物质处在临界状态时,其表现为 _____。

8. 已知 A、B 两种气体临界温度关系为 $T_c(A) < T_c(B)$,则两气体

相对易液化的气体为_____。

9. 已知耐压容器中某物质的温度为 30°C , 而且它的对比温度 $T_r = 9.12$, 则该容器中的物质为_____体, 而该物质的临界温度 $T_c =$ _____ K。

10. 气体 A 和气体 B (两者均不为氢) 的临界参数如下:

物质	p_c/kPa	$t_c/^{\circ}\text{C}$
A	20.265	6.8
B	4 053.0	56.8

已知气体 A 处在 $p(\text{A}) = 2\,431.8\text{ kPa}$, $t(\text{A}) = 62.8^{\circ}\text{C}$ 时, 其压缩因子 $Z_{\text{A}} = 0.75$, 则气体 B 在 $p(\text{B}) =$ _____ kPa, $t(\text{B}) =$ _____ $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 其压缩因子 Z_{B} 亦为 0.75。

1.2.2 选择填空题

1. 如右图所示, 被隔板分隔成体积相等的两容器中, 在温度 T , 分别放有物质的量各为 1 mol 的理想气体 A 和 B, 它们的压力皆为 p 。若将隔板抽掉后, 两气体则进行混合, 平衡后气体 B 的分压力 $p_{\text{B}} =$ _____。

A	B
1 mol	1 mol
p	p

选择填入: (a) $2p$ (b) $4p$ (c) $p/2$ (d) p

2. 在温度为 T 、体积恒定为 V 的容器中, 内含 A、B 两组分的理想气体混合物, 它们的分压力与分体积分别为 p_{A} 、 p_{B} 、 V_{A} 、 V_{B} 。若又往容器中再加入物质的量为 n_{C} 的理想气体 C, 则组分 B 的分压力 p_{B} _____, 组分 B 的分体积 V_{B} _____。

选择填入: (a) 变大 (b) 变小 (c) 不变 (d) 无法判断

3. 已知 CO_2 的临界参数 $t_c = 30.98^{\circ}\text{C}$, $p_c = 7.375\text{ MPa}$ 。有一钢瓶中贮存着 29°C 的 CO_2 , 则该 CO_2 _____ 状态。

选择填入: (a) 一定为液体 (b) 一定为气体 (c) 一定为气液共存 (d) 数据不足, 无法确定

4. 有一碳氢化合物气体 (视为理想气体), 在 25°C 、 $1.333 \times 10^4\text{ Pa}$ 时测得其密度为 $0.1617\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 已知 C、H 的相对原子质量为 12.010 7

及 1.007 94, 则该化合物的分子式为_____。

选择填入:(a)CH₄ (b)C₂H₆ (c)C₂H₄ (d)C₂H₂

5. 在恒温 100℃ 的带活塞气缸中, 放有压力为 101.325 kPa 的饱和水蒸气。于恒温下压缩该水蒸气, 直到其体积为原来体积的 1/3, 此时缸内水蒸气的压力为_____。

选择填入:(a)303.975 kPa (b)33.775 kPa (c)101.325 kPa (d)数据不足, 无法计算

6. 已知 A、B 两种气体的临界温度的关系 $T_c(A) > T_c(B)$, 如两种气体处于同一温度时, 则气体 A 的 $T_r(A)$ _____ 气体 B 的 $T_r(B)$ 。

选择填入:(a)大于 (b)小于 (c)等于 (d)可能大于也可能小于

7. 已知水在 25℃ 的饱和蒸气压 $p^*(25\text{ }^\circ\text{C}) = 3.67\text{ kPa}$ 。在 25℃ 下的密封容器中存在有少量的水及被水蒸气所饱和的空气, 容器的压力为 100 kPa, 则此时空气的摩尔分数 $y(\text{空})$ _____。若将容器升温至 100℃ 并保持恒定, 达平衡后容器中仍有水存在, 则此时容器中空气的摩尔分数 $y'(\text{空})$ _____。

选择填入:(a)0.903, 0.963 (b)0.936, 0.970 (c)0.963, 0.543 (d)0.983, 0.770

概念题答案

1.2.1 填空题

1. 由 $pV = nRT$ 可知: $(\partial V/\partial T)_p = nR/p$

2. $p_B = n_B RT/V = py_B$

$$V_B = n_B RT/p = Vy_B$$

3. $p_B = n_B RT/V$

$$= (2 \times 8.314 \times 303.15/10)\text{ kPa} = 504.08\text{ kPa}$$

或 $p = nRT/V = (5 \times 8.314 \times 303.15/10)\text{ kPa}$

$$= 1\,260.19\text{ kPa}$$

$$y_B = n_B/n = 2/5 = 0.4$$

$$p_B = py_B = 504.08\text{ kPa}$$

$$V_B = n_B RT/p = V y_B = 0.4 \times 10 \text{ dm}^3 = 4.0 \text{ dm}^3$$

4. 因 $p_A V = m_A RT/M_A$, $p_A = \rho_A RT/M_A$, $p_B = \rho_B RT/M_B$, 已知 $\rho_A = 2\rho_B$, $M_A = M_B/2$, 所以 $p_A/p_B = (\rho_A/\rho_B)(M_B/M_A) = 4$ 。

5. 理想气体; 大于; 难被压缩

6. 在一定温度下, 气、液两相平衡时, 饱和蒸气的压力; 在一定的环境压力下, 当液体饱和蒸气的压力等于环境的压力时, 所对应的温度。

7. 气、液不分

8. B 气体

9. 气; 33.24

$T_r = T/T_c = 9.12$, 因此时系统的温度 T 远高于该物质的临界温度 T_c , 故该容器中的物质必为气态。

$$T_c = T/T_r = 303.15 \text{ K}/9.12 = 33.24 \text{ K}$$

10. $T_r(A) = T(A)/T_c(A) = 335.95 \text{ K}/279.95 \text{ K} = 1.2$

$$p_r(A) = p(A)/p_c(A) = 2431.8 \text{ kPa}/20.265 \text{ kPa} = 120$$

当两者处于对应状态, 即 T_r 和 p_r 分别对应相等时, 它们的压缩因子 Z 才能相等, 故

$$p(B) = p_c(B)p_r(A) = 4053.0 \times 120 \text{ kPa} = 486.36 \times 10^3 \text{ kPa}$$

因为 $T(B) = T_c(B) \times T_r(A) = 329.95 \text{ K} \times 1.2 = 395.94 \text{ K}$

所以 $t(B) = 122.79^\circ\text{C}$

1.2.2 选择填空题

1.(c) 由隔板分开的容器两边, 分别装有 1 mol A 和 1 mol B, A、B 皆为理想气体, 两边 T 、 V 皆对应相等, 压力皆为 p 。抽去隔板混合后 B(g) 的分压力 $p_B = p/2$ 。

2.(c)、(b) T 、 V 一定, 在有 A、B 的理想气体中, 若再加入另一种理想气体 C 后, $p = (n_A + n_B + n_C)RT/V$ 变大。

$p_B = n_B RT/V$ 中, n_B 、 T 、 V 皆不变, 故 p_B 不变。

由 $V_B = n_B RT/p$ 可知, 因 p 变大, 故 B 的分体积 V_B 变小。

或由 $V_B = V y_B$ 可知, 当加入 C(g) 后, y_B 变小而使 V_B 变小。

3.(d) 钢瓶中 CO_2 , 虽然其 $t < t_c$, 但不知压力的大小, 故 CO_2 的相态无法确定。若压力很低可以全是气体; 若压力足够大也可全是液体; 在适当压力下也可出现气、液两相共存。

4.(b) 因 $pM = \rho RT$, 所以

$$M = \rho RT/p$$

$$= (0.1617 \times 8.314 \times 298.15 / 1.333 \times 10^4) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 30.0694 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30.069 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以该气体的分子式为 C_2H_6 。

5.(c) 恒温 100°C , 压缩 $p = 101.325 \text{ kPa}$ 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 当其体积变为原来体积的 $1/3$ 时, 气缸内水蒸气的压力仍为 101.325 kPa 。

6.(b) 由 $T_r = T/T_c$ 可知: $T_c(\text{A}) > T_c(\text{B})$, 在相同温度下, 两气体的
 $T_r(\text{A}) < T_r(\text{B})$

7.(c) 已知条件下, 容器中 $p_1(\text{空}) = (100 - 3.67) \text{ kPa} = 96.33 \text{ kPa}$, 所以

$$y_1(\text{空}) = p_1(\text{空})/p_1 = 96.33/100 = 0.963$$

若将上述系统恒容升温至 100°C , 达平衡后系统中仍有水存在, 则

$$p_2(\text{空}) = T_2 p_1(\text{空})/T_1$$

$$= 373.15 \text{ K} \times 96.33 \text{ kPa} / 298.15 \text{ K} = 120.562 \text{ kPa}$$

$$p_2^*(\text{H}_2\text{O}) = 101.325 \text{ kPa}$$

总压力 $p_2 = p_2(\text{空气}) + p_2^*(\text{H}_2\text{O}) = 221.887 \text{ kPa}$

所以 $y_2(\text{空气}) = p_2(\text{空气})/p_2$

$$= 120.562 \text{ kPa} / 221.887 \text{ kPa} = 0.543$$

§ 1.3 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 dm^3 (在 101.325 kPa 下占的体积) 的氧气后, 筒内压力降为 131.72 kPa , 设温度不变, 试用理想气体状态方程估算钢筒的体积。

解: 设氧气钢瓶的体积为 V , 在一定温度下, 瓶内 $\text{O}_2(\text{g})$ 放出的物质的量:

$$n(\text{O}_2) = V\Delta p/RT = p_2 V_2/RT$$

Δp 为钢瓶内氧气在放气前后的压力差, 即

$$\Delta p = p(\text{始}) - p(\text{末}) = (537.02 - 131.72) \text{ kPa} = 405.3 \text{ kPa}$$

故 $V = p_2 V_2/\Delta p$

$$= 101.325 \text{ kPa} \times 160 \text{ dm}^3 / 405.3 \text{ kPa} = 40.0 \text{ dm}^3$$

Δp 也可视为放出的那部分 $\text{O}_2(\text{g})$ 在原钢瓶内的分压力, 则

$$V\Delta p = n(\text{放})RT = p_2 V_2 (\text{恒温放气})$$

V_2 为放出的氧气在大气压力 p_2 下的体积。

$$V = p_2 V_2 / \Delta p = 40 \text{ dm}^3$$

1-2(A) 带旋塞的容器中,装有一定量 0°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 $1/5$,问需要将容器加热到多少度?(设容器中气体温度均匀)

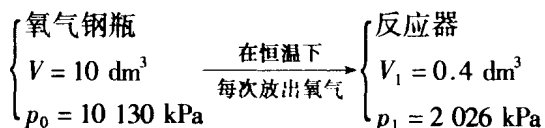
解: $T_1 = 273.15 \text{ K}$, p 为大气压力,当打开旋塞加热时,容器的体积 V 变化可忽略不计,其中的空气将不断排出,设排出 $1/5$ 时的温度为 T ,因 p 、 V 皆恒定,故

$$pV = nRT_1 = n\{1 - (1/5)\}RT$$

$$T = T_1 / \{1 - (1/5)\} = 273.15 \text{ K} / (4/5) = 341.44 \text{ K}$$

1-3(A) 有一 10 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 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 $2\ 026 \text{ kPa}$ 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

$$(p_0 - p_1)V = Np_1 V_1$$

$$N = \frac{(p_0 - p_1)V}{p_1 V_1} = \frac{(10\ 130 - 2\ 026) \text{ kPa} \times 10 \text{ dm}^3}{2\ 026 \text{ kPa} \times 0.4 \text{ dm}^3} = 100 \text{ 次}$$

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

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

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

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

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

$$y(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)/n(\text{总}) = 0.3573$$

$$y(\text{H}_2) = 1 - y(\text{N}_2) = 0.6427$$

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

$$= \frac{0.13429 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{2.80 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$$

$$= 108917 \text{ Pa} = 108.917 \text{ kPa}$$

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

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

1-5(A) 试利用理想气体的有关公式,证明 A、B 两组分组成的理想气体混合物的平均摩尔质量 \bar{M} 与 A、B 的摩尔质量 M_A 及 M_B 的关系为

$$\bar{M} = y_A M_A + y_B M_B$$

证:对于由 A、B 两种理想气体形成的理想气体混合物仍服从理想气体状态方程式。

$$pV = nRT = (n_A + n_B)RT$$

或
$$pV = (m/\bar{M})RT$$

式中 m 为混合气体总的质量, n_A 和 n_B 分别为 A 和 B 的物质的量。

$$n = (n_A + n_B) = m/\bar{M}$$

$$\bar{M} = m/n = (n_A M_A + n_B M_B)/(n_A + n_B)$$

所以
$$\bar{M} = M_A y_A + M_B y_B = \sum_B M_B y_B$$

此式为混合物平均摩尔质量 \bar{M} 的定义式,气、液、固各种单相混合物皆适用。

1-6(A) 20℃时将乙烷与丁烷的混合气体充入一个 0.20 dm³ 的抽空容器中,当容器中气体压力升至 101.325 kPa,气体的质量为 0.389 g。求该混合气体的平均摩尔质量与各组分的摩尔分数。

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

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

$$n(\text{总}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0.20 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293.15 \text{ K}}$$

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

该混合气体的平均摩尔质量:

$$\begin{aligned} \bar{M} &= m(\text{总})/n(\text{总}) = 0.3897 \times 10^{-3} \text{ kg} / 8.3147 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ &= 46.869 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{因 } \bar{M} &= M(\text{C}_2\text{H}_6) y(\text{C}_2\text{H}_6) + M(\text{C}_4\text{H}_{10}) y(\text{C}_4\text{H}_{10}) \\ &= M(\text{C}_2\text{H}_6) y(\text{C}_2\text{H}_6) + M(\text{C}_4\text{H}_{10}) \{1 - y(\text{C}_2\text{H}_6)\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } y(\text{C}_2\text{H}_6) &= \frac{\bar{M} - M(\text{C}_4\text{H}_{10})}{M(\text{C}_2\text{H}_6) - M(\text{C}_4\text{H}_{10})} = \frac{(46.869 - 58.123) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{(30.070 - 58.123) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 0.4012 \end{aligned}$$

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

1-7(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 101.325 kPa 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 1 mol 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 0.88 mol 的氯乙烯和 0.02 mol 的乙烯气体,且 $p(\text{总}) = 101.325 \text{ kPa}$ 不变,故

$$\begin{aligned} p(\text{氯乙烯}) &= y(\text{氯乙烯}) p(\text{总}) = (0.88/0.90) \times 101.325 \text{ kPa} \\ &= 99.073 \text{ kPa} \end{aligned}$$

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

1-8(A) 在 27°C 下,测得总压为 100 kPa 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

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

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

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

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

1-9(A) 300 K 时, 某容器中含有 H_2 与 N_2 , 总压力为 150 kPa。若温度不变, 将 N_2 分离出后, 容器的质量减少了 14.01 g, 压力降为 50 kPa。试计算: (a) 容器的体积; (b) 容器中 H_2 的质量; (c) 容器中 H_2 与 N_2 的摩尔分数。

解: 由题给条件可知, 容器中 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:

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

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

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2) &= (pV/(RT) - 0.500 \text{ mol})M(\text{H}_2) \\ &= \{150 \times 10^3 \times 12.47 \times 10^{-3}/(8.314 \times 300) - 0.500\} \times 2.016 \\ &\quad \times 10^{-3} \text{ kg} \\ &= 0.504 \times 10^{-3} \text{ kg} \end{aligned}$$

也可用分压的概念求 $m(\text{H}_2)$ 。

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

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

$$\begin{aligned} \text{(c)} \quad y(\text{N}_2) &= n(\text{N}_2)/\{n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)\} \\ &= 0.500/(0.500 + 0.2500) = 0.6667 \end{aligned}$$

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

1-10(A) 有 2 dm^3 湿空气, 压力为 101.325 kPa, 其中水蒸气的分压力为 12.33 kPa。设空气中 O_2 与 N_2 的体积分数分别为 0.21 与 0.79,