

高等学校教学参考书

# 物理化学 解题指南

肖衍繁 李文斌 李志伟 编



高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS



高等学校教学参考书

# 物理化学解题指南

肖衍繁 李文斌 李志伟 编

高等教育出版社

## 内容提要

本书是天津大学编写的《物理化学》(第四版)的配套学习指导书,针对性强,内容丰富。章节安排与教材一致,每章包括四部分内容:重要基本公式及应用条件(将最基本的公式列出并强调其应用范围及条件);概念题(帮助学生掌握物理化学要领);例题(帮助学生开阔思路及加深对重要概念的理解);教材中部分习题解答(启发学生思路)。

本书可使学习物理化学课程的学生巩固所学的知识及开拓视野,也可供教师参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

物理化学解题指南/肖衍繁,李文斌,李志伟编.

北京:高等教育出版社,2003.7

ISBN 7-04-011903-X

I. 物… II. ①肖…②李…③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(2003)第 025211 号

---

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市西城区德外大街 4 号

邮政编码 100011

总 机 010-82028899

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京人卫印刷厂

开 本 787×960 1/16

印 张 22.25

字 数 410 000

购书热线 010-64054588

免费咨询 800-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

版 次 2003 年 7 月第 1 版

印 次 2003 年 7 月第 1 次印刷

定 价 23.40 元

---

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

**版权所有 侵权必究**

# 前 言

本书是天津大学物理化学教研室编的《物理化学》(第四版,高等教育出版社,2001年出版)的配套学习辅助教材。本书的宗旨是:帮助学生理解物理化学的基本原理和基本概念;培养学生的科学思维能力;并帮助学生逐渐提高应用基础知识来分析解决实际问题的能力。本书的主要内容:教材各章的主要公式及其适用条件;概念题(填空题与选择题)、简答题、综合性的计算例题以及教材中约一半的习题等。

本书对教材中个别习题的原始数据或所给答案的不当之处进行了订正。为便于初学者自学的需要,所有题目均附有答案、扼要说明和解题方法以供参考。目的是给初学者以启发并望能达到举一反三的作用。应指出,有些计算题的解题方法可能不只一种,由于篇幅所限而不能全部列举,请读者见谅。

本书中的名词、术语及公式、符号均完全与第四版教材一致,所使用的基础数据亦皆取自该教材后的附录。

全书共分十二章,各章执笔人分别为李文斌(第一、二、三、五章),李志伟(第四、八、九章),肖衍繁(第六、七、十、十一、十二章),并由肖衍繁负责全书的编排。本书承蒙天津大学宋世谟教授审阅并提出许多的修改意见;在编写过程中还参考了国内外出版的《物理化学》教材及习题解(见书后参考书目),获益匪浅,故在此一并表示衷心的感谢。

最后想说明的一点,便是本书仅是一本辅助教材,它不能代替教材使用。而且,只有在深入地学习基本教材的基础上,才能更好地发挥本书的启发和引导作用。

由于编者水平所限,书中疏漏甚至谬误之处在所难免,敬请同行和读者批评指正。

编 者

2002年12月于天津

## 郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 82028899 转 6897 (010)82086060

传真：(010) 82086060

E-mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社法律事务部

邮编：100011

购书请拨打读者服务部电话：(010)64054588

|      |     |
|------|-----|
| 责任编辑 | 应丽贞 |
| 封面设计 | 张楠  |
| 责任绘图 | 吴文信 |
| 版式设计 | 王艳红 |
| 责任校对 | 朱惠芳 |
| 责任印制 | 宋克学 |

# 目 录

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| <b>第一章 气体的 <math>pVT</math> 关系</b> ..... | 1   |
| § 1.1 主要公式及其适用条件 .....                   | 1   |
| § 1.2 概念题 .....                          | 2   |
| § 1.3 例题 .....                           | 5   |
| § 1.4 部分习题解答 .....                       | 10  |
| <b>第二章 热力学第一定律</b> .....                 | 18  |
| § 2.1 主要公式及其适用条件 .....                   | 18  |
| § 2.2 概念题 .....                          | 20  |
| § 2.3 例题 .....                           | 25  |
| § 2.4 部分习题解答 .....                       | 35  |
| <b>第三章 热力学第二定律</b> .....                 | 57  |
| § 3.1 主要公式及其适用条件 .....                   | 57  |
| § 3.2 概念题 .....                          | 60  |
| § 3.3 例题 .....                           | 66  |
| § 3.4 部分习题解答 .....                       | 82  |
| <b>第四章 多组分系统热力学</b> .....                | 109 |
| § 4.1 主要公式及其适用条件 .....                   | 109 |
| § 4.2 概念题 .....                          | 114 |
| § 4.3 例题 .....                           | 117 |
| § 4.4 部分习题解答 .....                       | 120 |
| <b>第五章 化学平衡</b> .....                    | 128 |
| § 5.1 主要公式及其适用条件 .....                   | 128 |
| § 5.2 概念题 .....                          | 129 |
| § 5.3 例题 .....                           | 136 |
| § 5.4 部分习题解答 .....                       | 146 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| <b>第六章 相平衡</b> .....     | 160 |
| § 6.1 主要公式及其适用条件 .....   | 160 |
| § 6.2 概念题 .....          | 161 |
| § 6.3 例题 .....           | 167 |
| § 6.4 部分习题解答 .....       | 169 |
| <b>第七章 电化学</b> .....     | 184 |
| § 7.1 主要公式及其适用条件 .....   | 184 |
| § 7.2 概念题 .....          | 188 |
| § 7.3 例题 .....           | 194 |
| § 7.4 部分习题解答 .....       | 199 |
| <b>第八章 量子力学基础</b> .....  | 219 |
| § 8.1 概念与主要公式 .....      | 219 |
| § 8.2 概念题 .....          | 223 |
| § 8.3 例题 .....           | 227 |
| § 8.4 部分习题解答 .....       | 229 |
| <b>第九章 统计热力学初步</b> ..... | 233 |
| § 9.1 主要公式及其适用条件 .....   | 233 |
| § 9.2 概念题 .....          | 237 |
| § 9.3 例题 .....           | 241 |
| § 9.4 部分习题解答 .....       | 242 |
| <b>第十章 界面现象</b> .....    | 249 |
| § 10.1 主要公式及其适用条件 .....  | 249 |
| § 10.2 概念题 .....         | 251 |
| § 10.3 部分习题解答 .....      | 256 |
| <b>第十一章 化学动力学</b> .....  | 267 |
| § 11.1 主要公式及其适用条件 .....  | 267 |
| § 11.2 概念题 .....         | 270 |
| § 11.3 例题 .....          | 275 |
| § 11.4 部分习题解答 .....      | 288 |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 第十二章 胶体化学.....        | 333 |
| § 12.1 主要的概念和公式 ..... | 333 |
| § 12.2 概念题 .....      | 336 |
| § 12.3 部分习题解答 .....   | 339 |
| 参考书目 .....            | 347 |



# 第一章 气体的 $pVT$ 关系

## § 1.1 主要公式及其适用条件

### 1. 理想气体状态方程式

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

或

$$pV_m = p(V/n) = RT$$

式中  $p$ ,  $V$ ,  $T$  及  $n$  的单位分别为 Pa,  $\text{m}^3$ , K 及 mol。  $V_m = V/n$  称为气体的摩尔体积, 其单位为  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。  $R = 8.314\ 510\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 称为摩尔气体常数。

此式适用于理想气体, 近似地适用于低压下的真实气体。

### 2. 气体混合物

#### (1) 组成

摩尔分数: 
$$y_B (\text{或 } x_B) = n_B / \sum_A n_A$$

体积分数: 
$$\varphi_B = y_B V_{m,B}^* / \left( \sum_A y_A V_{m,A}^* \right)$$

式中  $\sum_A n_A$  为混合气体总的物质的量。  $V_{m,A}^*$  表示在一定  $T$ ,  $p$  下纯气体 A 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。

#### (2) 摩尔质量

$$M_{\text{mix}} = \sum_B y_B M_B = m/n = \sum_B m_B / \sum_B n_B$$

式中  $m = \sum_B m_B$  为混合气体总的质量,  $n = \sum_B n_B$  为混合气体总的物质的量。

上述各式适用于任意的混合气体。

(3) 
$$y_B = n_B/n = p_B/p = V_B^*/V$$

式中  $p_B$  为气体 B, 在混合的  $T$ ,  $V$  条件下, 单独存在时所产生的压力, 称为 B 的分压力。  $V_B^*$  为 B 气体在混合气体的  $T$ ,  $p$  下, 单独存在时所占的体积。

此式只适用于理想气体。

### 3. 道尔顿定律

$$p_B = y_B p, \quad p = \sum_B p_B$$

上式适用于任意气体。对于理想气体

$$p_B = n_B RT/V$$

#### 4. 阿马加分体积定律

$$V_B^* = n_B RT/p, \quad V = \sum_B V_B^*$$

此式只适用于理想气体。

#### 5. 范德华方程

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

或 
$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

式中  $a$  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  $b$  皆为只与气体的种类有关的常数,称为范德华常数。

此式适用于最高压力为几个 MPa 的中压范围内实际气体  $p, V, n, T$  的相互计算。

#### 6. 维里方程

$$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + D/V_m^3 + \cdots)$$

及 
$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \cdots)$$

上式中的  $B, C, D, \cdots$  及  $B', C', D', \cdots$  分别称为第二、第三、第四、……维里系数,它们皆是与气体种类、温度有关的物理量。

适用的最高压力为 1 MPa 至 2 MPa,高压下仍不能应用。

#### 7. 压缩因子的定义

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

$Z$  的量纲为一。压缩因子图可用于查找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,只适于近似的计算。

## § 1.2 概 念 题

### 1.2.1 填空题

1. 温度为 400 K, 体积为  $2 \text{ m}^3$  的容器中装有 2 mol 的理想气体 A 和 8 mol 的理想气体 B。该混合气体中 B 的分压力:

$$p_B = ( \quad ) \text{ kPa}$$

2. 在 300 K, 100 kPa 下, 某理想气体的密度  $\rho = 80.8275 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。则该气体的摩尔质量:

$$M = ( \quad )$$

3. 恒温 100 °C, 在一个带有活塞的气缸中装有 3.5 mol 的水蒸气  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 在平衡条件下, 缓慢的压缩到压力  $p = ( \quad ) \text{ kPa}$  时, 才可能有水滴  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  出

现。

4. 理想气体,在恒温下,摩尔体积随压力的变化率:

$$(\partial V_m / \partial p)_T = ( \quad )$$

5. 一定量的范德华气体,在恒容条件下,压力随温度的变化率:

$$(\partial p / \partial T)_V = ( \quad )$$

6. 理想气体在微观上的特征是:( )。

7. 在临界状态下,任何真实气体在宏观上的特征是( )。

8. 在  $n, T$  一定的条件下,任何种类的气体,当压力趋近于零时:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = ( \quad )$$

### 1.2.2 单项选择填空题

1. 在温度恒定为  $25^\circ\text{C}$ , 体积恒定为  $25\text{ dm}^3$  的容器中, 含有  $0.65\text{ mol}$  的理想气体 A,  $0.35\text{ mol}$  的理想气体 B。若向容器中再加入  $0.4\text{ mol}$  的理想气体 D。则 B 的分压力  $p_B$  ( ), 分体积  $V_B^*$  ( )。

选择填入: (a) 变大; (b) 变小; (c) 不变; (d) 无法确定。

2. 由 A(g) 和 B(g) 形成的理想气体混合系统, 总压  $p = p_A + p_B$ , 体积  $V = V_A^* + V_B^*$ ,  $n = n_A + n_B$ , 下列各式中, 只有式( ) 是正确的。

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

3. (1) 在一定的  $T, p$  下(假设高于波义耳温度  $T_B$ ):

$$V_m(\text{真实气体}) ( \quad ) V_m(\text{理想气体})$$

- (2) 在  $n, T, V$  皆为定值的条件下

$$p(\text{范德华气体}) ( \quad ) p(\text{理想气体})$$

- (3) 在临界状态下, 范德华气体的压缩因子

$$Z_c ( \quad ) 1$$

选择填入: (a)  $>$ ; (b)  $=$ ; (c)  $<$ ; (d) 不能确定。

4. 已知 A(g) 和 B(g) 的临界温度之间的关系为:  $T_c(A) > T_c(B)$ ; 临界压力之间的关系为:  $p_c(A) < p_c(B)$ 。则 A, B 气体的范德华常数  $a$  和  $b$  之间的关系必然是:  $a(A)$  ( )  $a(B)$ ;  $b(A)$  ( )  $b(B)$ 。

选择填入: (a)  $>$ ; (b)  $<$ ; (c)  $=$ ; (d) 不能确定。

5. 在一个密闭的容器中放有足够多的某纯液态物质, 在相当大的温度范围内皆存在气(g)、液(l)两相平衡。当温度逐渐升高时液体的饱和蒸气压  $p^*$  变大, 饱和液体的摩尔体积  $V_m(l)$  ( ); 饱和蒸气的摩尔体积  $V_m(g)$  ( );  $\Delta V_m = V_m(g) - V_m(l)$  ( )。

选择填入:(a)变小;(b)变大;(c)不变;(d)无一定变化规律。

6. 在  $t = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V = 40\text{ dm}^3$  的钢瓶内纯  $\text{H}_2$  的压力  $p = 12.16 \times 10^6\text{ Pa}$ 。此时钢瓶内  $\text{H}_2$  的相态必然是( )。

选择填入:(a)气态;(b)液态;(c)固态;(d)无法确定。

7. 在温度恒定为  $373.15\text{ K}$ , 体积为  $2.0\text{ dm}^3$  的容器中含有  $0.035\text{ mol}$  的水蒸气  $\text{H}_2\text{O(g)}$ 。若向上述容器中再加入  $0.025\text{ mol}$  的水  $\text{H}_2\text{O(l)}$ 。则容器中的  $\text{H}_2\text{O}$  必然是( )。

选择填入:(a)液态;(b)气态;(c)气-液两相平衡;(d)无法确定其相态。

8. 当真实气体的温度  $T$  与其波义耳温度  $T_B$  为:

(1)  $T < T_B$  时,  $\lim_{p \rightarrow 0} \{ \partial(pV_m)/\partial p \}_T$  ( );

(2)  $T = T_B$  时,  $\lim_{p \rightarrow 0} \{ \partial(pV_m)/\partial p \}_T$  ( );

(3)  $T > T_B$  时,  $\lim_{p \rightarrow 0} \{ \partial(pV_m)/\partial p \}_T$  ( )。

选择填入:(a) $>0$ ; (b) $<0$ ; (c) $=0$ ; (d)不能确定。

9. 某真实气体的压缩因子  $Z < 1$ , 则表示该气体( )。

选择填入:(a)易被压缩;(b)难被压缩;(c)易液化;(d)难液化。

## 概念题答案

### 1.2.1 填空题

1.  $p_B = n_B RT/V$

$$= (8 \times 8.3145 \times 400/2)\text{ Pa}$$

$$= 13.303\text{ kPa}$$

或  $y_B = 0.8, p = (10 \times 8.3145 \times 400/2)\text{ Pa}$

$$= 16.629\text{ kPa}$$

$$p_B = p y_B$$

$$= 13.303\text{ kPa}$$

2. 因为  $pV = (m/M)RT, \rho = m/V$

所以  $M = \rho RT/p$

$$= 80.8275 \times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \times 8.3145 \times 300\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} / (100 \times 10^3\text{ Pa})$$

$$= 2.016 \times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3. 因  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时水的饱和蒸气压为  $101.325\text{ kPa}$ , 故当压缩到  $p = 101.325\text{ kPa}$ , 才可有水滴  $\text{H}_2\text{O(l)}$  出现。

4. 理想气体  $pV_m = RT,$

$$p(\partial V_m/\partial p)_T + V_m = 0, \text{ 所以 } (\partial V_m/\partial p)_T = -V_m/p$$

或

$$(\partial V_m/\partial p)_T = -RT/p^2$$

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

$$(\partial p/\partial T)_V = nR/(V - nb)$$

6. 理想气体的分子间无作用力;分子本身不占有体积。

7. 气相、液相不分。(气相与液相之间的相界面消失)。

$$8. \lim_{p \rightarrow 0} (pV) = nRT$$

### 1.2.2 选择填空题

1. 因为  $p_B = n_B RT/V$ , 所以  $p_B$  不变。D(g) 的加入使压力  $p$  变大,  $V_B^* = n_B RT/p$  变小。

2. 只有式  $p_B V = n_B RT$  是正确的。

3. (1)  $V_m(\text{真实}) > V_m(\text{理想})$ ;

(2)  $p(\text{范德华气体}) < p(\text{理想气体})$ ;

(3)  $Z_c = p_c V_{m,c}/RT_c = 0.375 < 1$ 。

4.  $a(A) > a(B)$ ,  $b(A) > b(B)$ 。

这是因为  $a = 27 R^2 T_c^2/64 p_c$ ,  $b = RT_c/8 p_c$ , 即  $T_c$  愈高  $a, b$  越大,  $p_c$  愈低  $a, b$  越大。

5. 当温度上升时, 液体分子运动加剧, 故  $V_m(l)$  变大; 气体分子的热运动亦加剧, 需要更加接近才能凝聚为液体, 故饱和蒸气的体积  $V_m(g)$  变小。

$\Delta V_m = V_m(g) - V_m(l)$  变小, 达到临界状态时,  $\Delta V_{m,c} = 0$

6. 因为  $H_2$  的临界温度远低于  $-50^\circ\text{C}$ , 所以  $H_2$  必为气态。不可能有液态存在。

7.  $n(H_2O) = (0.035 + 0.025) \text{ mol} = 0.060 \text{ mol}$

$$p = nRT/V$$

$$= (0.060 \times 8.314 \times 373.15/2.0) \text{ kPa}$$

$$= 93.077 \text{ kPa}$$

$p < 101.325 \text{ kPa}$ , 故  $H_2O$  必为气态。

8. 由教材上册(p.18)图 1.4.1  $pV_m - p$  示意图可知当  $T < T_B$  时,  $\lim_{p \rightarrow 0} \{\partial(pV_m)/\partial p\}_T < 0$ ;

$T = T_B$  时,  $\lim_{p \rightarrow 0} \{\partial(pV_m)/\partial p\}_{T_B} = 0$ ;

$T > T_B$  时,  $\lim_{p \rightarrow 0} \{\partial(pV_m)/\partial p\}_T > 0$ 。

9. 压缩因子  $Z < 1$ , 则表示该气体易于被压缩。

## § 1.3 例 题

1. 在恒温  $300 \text{ K}$  时, 某钢瓶中装有压力为  $1.80 \text{ MPa}$  的理想气体, 今从其中放出部分气体, 使瓶内的压力变为  $1.60 \text{ MPa}$ 。放出的气体在一个体积为  $20 \text{ dm}^3$  的真空容器中压力为  $0.10 \text{ MPa}$ 。求钢瓶的体积。

解: 设  $T = 300 \text{ K}$ , 钢瓶的体积为  $V_1$ , 气体的总压力  $p = 1.80 \times 10^6 \text{ Pa}$ , 总的物质的量为  $n$ 。放出气体的物质的量为  $n_1$ , 它在原钢瓶内对总压的贡献为  $p_1$ , 剩余气体的压力  $p_2$ , 物质的量为  $n_2$ 。

解法 1: 从放出的气体, 在  $T = 300 \text{ K}$ ,  $V_2 = 20 \text{ dm}^3$ ,  $p_3 = 0.10 \times 10^6 \text{ Pa}$ , 可求出  $n_1$ 。

$$n_1 = p_3 V_2 / (RT)$$

$$= \{0.10 \times 10^6 \text{ Pa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K})\}$$

$$= 0.801 \text{ 8 mol}$$

因为  $pV_1 = nRT$ ,  $p_2 V_1 = n_2 RT$ ,  $n_1 = n - n_2$

所以  $(p - p_2) V_1 = (n - n_2) RT = n_1 RT$

$$p_1 = p - p_2 = (1.80 \times 10^6 - 1.60 \times 10^6) \text{ Pa} = 0.20 \times 10^6 \text{ Pa}$$

钢瓶的体积

$$V_1 = n_1 RT / p_1$$

$$= \{0.801 \text{ 8} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K} / (0.20 \times 10^6 \text{ Pa})\} \text{ m}^3 = 0.010 \text{ m}^3$$

解法 2: 放出的那一部分气体的恒温过程方程为

$$p_1 V_1 = p_3 V_2$$

所以  $V_1 = p_3 V_2 / p_1 = p_3 V_2 / (p - p_2)$

$$= 0.10 \times 10^6 \text{ Pa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \{(1.80 - 1.60) \times 10^6 \text{ Pa}\}$$

$$= 0.010 \text{ m}^3$$

2. 在 300 K, 一容器中  $\text{H}_2(\text{g})$  与  $\text{N}_2(\text{g})$  的总压力为 150 kPa, 在恒温下分离出其中的  $\text{N}_2$  之后, 容器的质量减少了 14.01 g, 压力降为 50 kPa。试求:

(1) 容器的体积  $V$ ; (2) 容器中  $\text{H}_2$  的质量  $m(\text{H}_2)$ , 混合气体的组成  $y(\text{N}_2)$ 。

解: 已知  $\text{N}_2(\text{g})$  的质量  $m(\text{N}_2) = 14.01 \text{ g}$ , 分压力  $p(\text{H}_2) = 50 \text{ kPa}$ ,  $p(\text{N}_2) = p(\text{总}) - p(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$ 。

$$(1) \quad n(\text{N}_2) = m(\text{N}_2) / M(\text{N}_2)$$

$$= 14.01 \times 10^{-3} \text{ kg} / (28.013 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= 0.500 \text{ 1 mol}$$

容器的体积

$$V = n(\text{N}_2) RT / p(\text{N}_2)$$

$$= \{0.500 \text{ 1} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K} / (100 \times 10^3 \text{ Pa})\} \text{ m}^3$$

$$= 1.247 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

(2)  $pV = nRT$ , 可先求出总的物质的量

$$n = pV / RT$$

$$= \{150 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1.247 \times 10^{-2} \text{ m}^3 / (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K})\} \text{ mol}$$

$$= 0.750 \text{ 19 mol}$$

$$n(\text{H}_2) = n - n(\text{N}_2) = 0.250 \text{ 06 mol}$$

$$y(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) / n = 0.333 \text{ 3}$$

$$y(\text{N}_2) = 1 - y(\text{H}_2) = 0.666 \text{ 7}$$

$$m(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \times M(\text{H}_2)$$

$$= 0.250\ 06 \times 2.001\ 6 \times 10^{-3}\ \text{kg}$$

$$= 5.005 \times 10^{-4}\ \text{kg}$$

3. 一真空容器的质量为 37.936 5 g, 在 20 °C 下充入干燥的空气  $\{y(\text{O}_2) = 0.21, y(\text{N}_2) = 0.79\}$ , 压力  $p = 101.325\ \text{kPa}$ , 质量为 38.073 9 g。在同样  $T, p$  下, 若是充入甲烷和乙烷的混合气体, 质量则为 38.034 7 g。求混合气体的组成。

解: 可先求出空气的平均摩尔质量  $\bar{M}(\text{空})$ , 再根据  $pV = [m(\text{空})/\bar{M}(\text{空})]RT$ , 即可求出容器的体积  $V$ 。

$$T = 293.15\ \text{K}, p = 101.325\ \text{kPa},$$

$$\begin{aligned}\bar{M}(\text{空}) &= y(\text{O}_2)M(\text{O}_2) + y(\text{N}_2)M(\text{N}_2) \\ &= (0.21 \times 31.999 + 0.79 \times 28.013)\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 28.850\ 1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$m(\text{空}) = (38.073\ 9 - 37.936\ 5)\ \text{g} = 0.137\ 4\ \text{g}$$

$$\begin{aligned}V &= [m(\text{空})/\bar{M}(\text{空})]RT/p \\ &= (0.137\ 4\ \text{g}/28.850\ 1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 8.314\ 5\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \\ &\quad 293.15\ \text{K}/(101.325 \times 10^3\ \text{Pa}) \\ &= 1.145\ 6 \times 10^{-4}\ \text{m}^3\end{aligned}$$

对于甲烷和乙烷混合气体

$$m(\text{混}) = (38.034\ 7 - 37.936\ 5)\ \text{g} = 0.098\ 2\ \text{g}$$

$$\begin{aligned}\bar{M}(\text{混}) &= m(\text{混})RT/pV \\ &= [0.098\ 2 \times 8.314\ 5 \times 293.15 / (101.325 \times 10^3 \times \\ &\quad 1.145\ 6 \times 10^{-4})]\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 20.619\ 2\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$M(\text{CH}_4) = 16.043\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}, M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30.070\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}(\text{混}) = y(\text{CH}_4) \cdot M(\text{CH}_4) - [1 - y(\text{CH}_4)]M(\text{C}_2\text{H}_6)$$

由上式可得混合气体的组成

$$\begin{aligned}y(\text{CH}_4) &= \frac{M(\text{C}_2\text{H}_6) - \bar{M}(\text{混})}{M(\text{C}_2\text{H}_6) - M(\text{CH}_4)} \\ &= \frac{30.070 - 20.619}{30.070 - 16.043} \\ &= 0.673\ 8\end{aligned}$$

$$y(\text{C}_2\text{H}_6) = 1 - y(\text{CH}_4) = 0.326\ 2$$

4. 在体积为 2.0 dm<sup>3</sup> 的真空容器中, 装入 4.64 g 的 Cl<sub>2</sub>(g) 和 4.19 g 的 SO<sub>2</sub>(g)。在 190 °C 时 Cl<sub>2</sub>(g) 与 SO<sub>2</sub> 经化学反应部分变为 SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g)。平衡压力为 202.65 kPa, 求反应达平衡后各气体的分压。

解:  $T = 463.15 \text{ K}$ ,  $V = 2.0 \text{ dm}^3$ ,  $M(\text{Cl}_2) = 70.905 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{SO}_2) = 64.065 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

反应之前

$$n(\text{Cl}_2) = m(\text{Cl}_2)/M(\text{Cl}_2) = (4.64/70.905) \text{ mol} = 0.06544 \text{ mol}$$

$$n(\text{SO}_2) = m(\text{SO}_2)/M(\text{SO}_2) = (4.19/64.065) \text{ mol} = 0.06540 \text{ mol}$$



$$\text{平衡时: } 0.06544 \text{ mol} - x \quad 0.06540 \text{ mol} - x \quad x$$

$$n(\text{总}) = 0.13084 \text{ mol} - x = pV/(RT)$$

$$= [202.65 \times 2.0 / (8.3145 \times 463.15)] \text{ mol} = 0.10525 \text{ mol}$$

$$x = 0.02559 \text{ mol}$$

平衡气体的组成

$$y(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = x/n(\text{总}) = 0.2431$$

$$y(\text{Cl}_2) = 0.3786, \quad y(\text{SO}_2) = 0.3783$$

平衡时各气体的分压

$$p(\text{Cl}_2) = p_y(\text{Cl}_2) = 202.65 \text{ kPa} \times 0.3786 = 76.723 \text{ kPa}$$

$$p(\text{SO}_2) = 76.662 \text{ kPa}$$

$$p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 49.265 \text{ kPa}$$

5.  $25^\circ\text{C}$  时被  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  饱和了的  $\text{H}_2(\text{g})$ , 压力为  $128.5 \text{ kPa}$ , 经过冷凝器冷却至  $10^\circ\text{C}$ , 以除去其中大部分的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。连续不断的混合气体经过冷凝器, 达到稳定状态后可视为恒压过程。已知  $25^\circ\text{C}$  及  $10^\circ\text{C}$  水的饱和蒸气压分别为  $3167.2 \text{ Pa}$  及  $1227.8 \text{ Pa}$ 。试求:

(1) 在冷却前后混合气体的组成;

(2) 每摩尔  $\text{H}_2(\text{g})$  经过冷凝器时, 冷凝出水的物质的量。

解: 以  $1 \text{ mol H}_2(\text{g})$  为计算的基准, 过程的始末可表示为:

冷凝器的入口处

出口处

$$\left\{ \begin{array}{l} p_1(\text{H}_2\text{O}) = 3167.2 \text{ Pa} \\ n(\text{H}_2) = 1 \text{ mol} \\ n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ t_1 = 25^\circ\text{C} \end{array} \right. \xrightarrow[p = 128.5 \text{ kPa}]{\text{恒压降温}} \left\{ \begin{array}{l} p_2(\text{H}_2\text{O}) = 1227.8 \text{ Pa} \\ n(\text{H}_2) = 1 \text{ mol} \\ n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ t_2 = 10^\circ\text{C} \end{array} \right.$$

(1) 冷却前混合气体的组成

$$y_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = p_1(\text{H}_2\text{O})/p = 3167.2/(128.5 \times 10^3) = 2.4647 \times 10^{-2}$$

冷却后

$$y_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = p_2(\text{H}_2\text{O})/p = 1227.8 \times 10^{-3}/128.5 = 9.555 \times 10^{-3}$$

(2) 冷凝出水的物质的量



解法 1:

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= 1 \text{ mol} \left[ \left\{ \frac{n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}{n(\text{H}_2)} \right\}_{\text{进口}} - \left\{ \frac{n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}{n(\text{H}_2)} \right\}_{\text{出口}} \right] \\ &= 1 \text{ mol} \left[ \frac{p_1(\text{H}_2\text{O})}{p - p_1(\text{H}_2\text{O})} - \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})}{p - p_2(\text{H}_2\text{O})} \right] \\ &= 1 \text{ mol} \left( \frac{3 \ 167.2}{128.5 \times 10^3 - 3 \ 167.2} - \frac{1 \ 227.8}{128.5 \times 10^3 - 1 \ 227.8} \right) \\ &= 0.015 \ 62 \text{ mol} \end{aligned}$$

解法 2: 当  $n(\text{H}_2) = 1 \text{ mol}$  时,

$$n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

因为  $y_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) / \{1 \text{ mol} + n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})\}$

所以  $n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = [y_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) / \{1 - y_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})\}] \text{ mol}$

$n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = [y_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) / \{1 - y_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})\}] \text{ mol}$

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= \left\{ \frac{y_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}{1 - y_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})} - \frac{y_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}{1 - y_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})} \right\} \text{ mol} \\ &= \{0.024 \ 647 / (1 - 0.024 \ 647) - \\ &\quad 0.009 \ 555 / (1 - 0.009 \ 555)\} \text{ mol} \\ &= 0.015 \ 62 \text{ mol} \end{aligned}$$

6. 在 300 K, 体积为  $10 \text{ dm}^3$  的钢瓶中有压力为 7 599.4 kPa 的  $\text{O}_2(\text{g})$ 。试分别用:

(1) 理想气体状态方程式; (2) 范德华方程求  $\text{O}_2(\text{g})$  的物质的量。

解:  $T = 300 \text{ K}$ ,  $V = 10 \text{ dm}^3$ ,  $p = 7 \ 599.4 \text{ kPa}$

(1)  $n = pV / (RT)$

$$\begin{aligned} &= \{7 \ 599.4 \times 10 / (8.314 \ 5 \times 300)\} \text{ mol} \\ &= 30.466 \text{ mol} \end{aligned}$$

(2)  $\text{O}_2$  的范德华常数:  $a = 0.137 \ 8 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,

$$b = 3.183 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

范德华方程  $(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$  可改写为

$$abn^3 - aVn^2 + (bp + RT)V^2n - pV^3 = 0 \quad (1)$$

对于这类高次方程, 一般皆可采用牛顿迭代法求其近似解。

令式(1)等于  $f(n)$ , 将已知数据代入可得

$$\begin{aligned} f(n) &= 4.386 \times 10^{-6} (n/\text{mol})^3 - 1.378 \times 10^{-3} (n/\text{mol})^2 + 0.273 \ 6 n/\text{mol} - \\ &\quad 7.599 \ 4 = 0 \end{aligned}$$

$$f'(n) = 1.315 \ 8 \times 10^{-5} (n/\text{mol})^2 - 2.756 \times 10^{-3} n/\text{mol} + 0.273 \ 6$$

以理想气体求得的  $n_0 = 30.47 \text{ mol}$  为初始值。