




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

沈文霞 淳 远 王喜章 编

南京大学化学化工学院

 科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

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

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》(第二版)(沈文霞,科学出版社,2009)配套的学习指导书。全书共十章,内容包括气体、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。

本书可作为高等院校应用化学、生命科学、环境、医学、材料、能源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. —北京:科学出版社,2009

(普通高等教育“十一五”国家级规划教材)

ISBN 978-7-03-025623-2

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 167850 号

责任编辑:丁 里 王国华 / 责任校对:刘小梅  
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

新蕾印刷厂 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:B5(720×1000)

2009年9月第一次印刷 印张:14 1/2

印数:1—4 000 字数:281 000

定价:21.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 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,在学习中少走弯路,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

## 前言

<b>第一章 气体</b> .....	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
<b>第二章 热力学第一定律</b> .....	12
一、基本要求 .....	12
二、把握学习要点的建议 .....	12
三、思考题参考答案 .....	14
四、概念题参考答案 .....	18
五、习题解析 .....	22
<b>第三章 热力学第二定律</b> .....	33
一、基本要求 .....	33
二、把握学习要点的建议 .....	33
三、思考题参考答案 .....	35
四、概念题参考答案 .....	37
五、习题解析 .....	40
<b>第四章 多组分系统热力学</b> .....	53
一、基本要求 .....	53
二、把握学习要点的建议 .....	53
三、思考题参考答案 .....	55
四、概念题参考答案 .....	57
五、习题解析 .....	60
<b>第五章 化学平衡</b> .....	71
一、基本要求 .....	71
二、把握学习要点的建议 .....	71
三、思考题参考答案 .....	73
四、概念题参考答案 .....	75

五、习题解析 .....	78
<b>第六章 相平衡</b> .....	94
一、基本要求 .....	94
二、把握学习要点的建议 .....	94
三、思考题参考答案 .....	95
四、概念题参考答案 .....	98
五、习题解析 .....	101
<b>第七章 化学反应动力学</b> .....	113
一、基本要求 .....	113
二、把握学习要点的建议 .....	113
三、思考题参考答案 .....	115
四、概念题参考答案 .....	120
五、习题解析 .....	125
<b>第八章 电化学</b> .....	146
一、基本要求 .....	146
二、把握学习要点的建议 .....	146
三、思考题参考答案 .....	147
四、概念题参考答案 .....	154
五、习题解析 .....	158
<b>第九章 表面现象</b> .....	179
一、基本要求 .....	179
二、把握学习要点的建议 .....	179
三、思考题参考答案 .....	180
四、概念题参考答案 .....	184
五、习题解析 .....	187
<b>第十章 胶体分散系统</b> .....	196
一、基本要求 .....	196
二、把握学习要点的建议 .....	196
三、思考题参考答案 .....	197
四、概念题参考答案 .....	200
五、习题解析 .....	203
<b>参考试卷(1)</b> .....	209
<b>参考试卷(2)</b> .....	214
<b>参考试卷(3)</b> .....	219
<b>参考试卷答案</b> .....	222

# 第一章 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应用。
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。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,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 Dalton 分压定律和 Amagat 分体积定律的使用前提,以免今后在不符合这种前提时使用而导致计算错误。

在教师使用《物理化学核心教程》(第二版)电子课件(沈文霞,科学出版社,2009)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,可使其恢复原状。采用的是气体热胀冷缩的原理。



2. 在两个密封、绝热、体积相等的容器中,装有压力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,若物质的量相同,则温度才会相等。

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,汞滴处在中间达成平衡。

(1) 若将左边球的温度升高 10 K,中间汞滴向哪边移动?

(2) 若将两个球的温度同时都升高 10 K,中间汞滴向哪边移动?

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力)左边的比右边的大。

4. 在大气压力下,将沸腾的开水迅速倒入保温瓶中,达保温瓶容积的 0.7 左右,迅速盖上软木塞,防止保温瓶漏气,并迅速放开手,会发生什么现象?

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力加在一起,大于外面压力时,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。

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,所以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,此时的温度就是临界温度。

6. Dalton 分压定律的适用条件是什么? Amagat 分体积定律的使用前提是什么?

答:这两个定律原则上只适用于理想气体。Dalton 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力。Amagat 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力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,未校正压力项。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。所以,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. 如何定义气体的临界温度和临界压力?

答:在真实气体的  $p-V_m$  图上,当气、液两相共存的线段缩成一个点时,称此点为临界点。此时的温度为临界温度,此时的压力为临界压力。在临界温度以上,无论加多大压力都不能使气体液化。

9. van der Waals 气体的内压力与体积成反比,这样说是否正确?

答:不正确。根据 van der Waals 气体的状态方程  $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ , 其中  $\frac{a}{V_m^2}$  称为内压力,而  $a$  是常数,所以内压力应该与气体体积的平方成反比。

10. 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,物质的气-液界面消失,液体和气体的摩尔体积相等,成为一种既不同于液相又不同于气相的特殊流体,称为超流体。高于临界点温度时,无论用多大压力都无法使气体液化,这时的气体就是超临界流体。

#### 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)。这种情况符合 Dalton 分压定律,而不符合 Amagat 分体积定律。

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 Dalton 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力分别为  $T_c = 33.3 \text{ K}$ ,  $p_c = 1.297 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。有一氢气钢瓶,在  $298 \text{ K}$  时瓶内压力为  $98.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ ,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)。仍处在气态。因为温度和压力都高于临界值,所以是处在超临界区

域,这时仍为气相,或称为超临界流体。在这样高的温度下,无论加多大压力,都不能使氢气液化。

4. 在一个绝热的真空容器中灌满 373 K 和压力为 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,只要温度确定,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. 真实气体在如下哪个条件下,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,体积很大,分子间的作用力和分子自身所占的体积都可以忽略不计。

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

- (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力。

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

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

7. 使真实气体液化的必要条件是 ( )

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

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

8. 在一个恒温、容积为 2 dm<sup>3</sup> 的真空容器中依次充入温度相同、始态为 100 kPa、2 dm<sup>3</sup> 的 N<sub>2</sub>(g) 和 200 kPa、1 dm<sup>3</sup> 的 Ar(g), 设两者形成理想气体混合物,则容器中的总压力为 ( )

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

答:(C)。等温条件下,200 kPa、1 dm<sup>3</sup> 气体等于 100 kPa、2 dm<sup>3</sup> 气体,总压为  $p = p_A + p_B = 100 \text{ kPa} + 100 \text{ kPa} = 200 \text{ kPa}$ 。

9. 在 298 K 时,往容积都等于 2 dm<sup>3</sup> 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,两容器中的压力分别为  $p_A$  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、液两相共存时,只要温度相同,它们的饱和蒸气压也应该相等。

10. 在 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 任意物质的气体的体积等于  $22.4 \text{ dm}^3$ 。根据密度的定义:

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

11. 在某体积恒定的容器中装有一定量温度为 300 K 的气体,现在保持压力不变,要将气体赶出  $1/6$ ,需要将容器加热到的温度为 ( )

- (A) 350 K    (B) 250 K    (C) 300 K    (D) 360 K

答:(D)。保持  $V$ 、 $p$  不变,  $n_2 = \frac{5}{6}n_1$ ,  $T_2 = \frac{6}{5}T_1 = 360 \text{ K}$ 。

12. 实际气体的压力( $p$ )和体积( $V$ )与理想气体相比,分别会发生的偏差为 ( )

- (A)  $p$ 、 $V$  都发生正偏差    (B)  $p$ 、 $V$  都发生负偏差  
(C)  $p$  正偏差,  $V$  负偏差    (D)  $p$  负偏差,  $V$  正偏差

答:(B)。由于实际气体的分子间有相互作用力,所以实际的压力要比理想气体的小。由于实际气体分子自身的体积不能忽略,所以能运用的体积比理想气体的小。

## 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,测得气体压力为 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,求这时气体的压力。设气体可以视为理想气体。

解:因为两个容器是相通的,所以压力相同。设在开始时的温度和压力分别为  $T_1$ 、 $p_1$ ,后来的压力为  $p_2$ ,  $T_2$  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

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

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

2. 将温度为 300 K、压力为 1 800 kPa 的钢瓶中的氮气放一部分到体积为 20 dm<sup>3</sup> 的储气瓶中,使储气瓶压力在 300 K 时为 100 kPa,这时原来钢瓶中的压力降为 1 600 kPa(假设温度未变)。试求原钢瓶的体积。假设气体可作为理想气体处理。

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

$$p_1 V = n_1 RT \quad p_2 V = n_2 RT$$

$$n = n_1 - n_2 = \frac{p_1 V}{RT} - \frac{p_2 V}{RT} = \frac{V}{RT} (p_1 - p_2)$$

$$n = \frac{p_3 V_3}{RT} = \frac{100 \text{ kPa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 0.80 \text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{p_1 - p_2} = \frac{0.80 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{(1\,800 - 1\,600) \text{ kPa}} = 9.98 \text{ dm}^3$$

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。现在在 298 K 条件下制得的饱和了水蒸气的氢气通入 283 K、压力恒定为 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力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<sup>3</sup>,压力为 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<sup>3</sup>，相当于氯乙烯的物质的量为多少？已知氯乙烯的摩尔质量为 62.5 g · mol<sup>-1</sup>，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<sup>3</sup>，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（均为气体）的气体混合物 100 g，已知氮气的质量分数为 0.31。在 420 K 和一定压力下，混合气体的体积为 9.95 dm<sup>3</sup>。求混合气体的总压力和各组分的分压。假定混合气体遵守 Dalton 分压定律。已知氮气和甲烷的摩尔质量分别为 28 g · mol<sup>-1</sup> 和 16 g · mol<sup>-1</sup>。

解：混合气体中，氮气和甲烷的物质的量分别为

$$\begin{aligned}n_{\text{N}_2} &= \frac{m}{M} = \frac{0.31 \times 100 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.11 \text{ mol} \\ n_{\text{CH}_4} &= \frac{(1-0.31) \times 100 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.31 \text{ mol}\end{aligned}$$

混合气体的总压力为

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

混合气体中，氮气和甲烷的分压分别为

$$\begin{aligned}p_{\text{N}_2} &= x_{\text{N}_2} p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{CH}_4}} p_{\text{总}} = \frac{1.11}{1.11 + 4.31} \times 1902 \text{ kPa} = 389.5 \text{ kPa} \\ p_{\text{CH}_4} &= (1902 - 389.5) \text{ kPa} = 1512.5 \text{ kPa}\end{aligned}$$

6. 在 300 K 时，某一容器中含有 H<sub>2</sub>(g) 和 N<sub>2</sub>(g) 两种气体的混合物，压力为 152 kPa。将 N<sub>2</sub>(g) 分离后，只留下 H<sub>2</sub>(g)，保持温度不变，压力降为 50.7 kPa，气体质量减少了 14 g。已知 N<sub>2</sub>(g) 和 H<sub>2</sub>(g) 的摩尔质量分别为 28 g · mol<sup>-1</sup> 和 2.0 g · mol<sup>-1</sup>。试计算：①容器的体积；②容器中 H<sub>2</sub>(g) 的质量；③容器中最初的

气体混合物中  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{N}_2(\text{g})$  的摩尔分数。

解: ① 这是一个等温、等容的过程, 可以使用 Dalton 分压定律, 利用  $\text{N}_2(\text{g})$  分离后, 容器中压力和质量的下降, 计算  $\text{N}_2(\text{g})$  的物质的量, 借此来计算容器的体积。

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

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

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

$$\textcircled{2} \quad p_{\text{N}_2} = 101.3 \text{ kPa} \quad p_{\text{H}_2} = 50.7 \text{ kPa}$$

在  $T, V$  不变的情况下, 根据 Dalton 分压定律, 有

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

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

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

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

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

7. 设在一个水煤气的样品中, 各组分的摩尔分数分别为  $w(\text{H}_2) = 0.064$ ,  $w(\text{CO}) = 0.678$ ,  $w(\text{N}_2) = 0.107$ ,  $w(\text{CO}_2) = 0.140$ ,  $w(\text{CH}_4) = 0.011$ 。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 100 g, 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):

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

同理有

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

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

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

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

同理有  $x(\text{H}_2) = 0.500$ ,  $x(\text{N}_2) = 0.059$ ,  $x(\text{CO}_2) = 0.050$ ,  $x(\text{CH}_4) = 0.011$ 。

② 因为  $pV = n_{\text{总}}RT$ , 则有

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

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

③ 根据 Dalton 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. 在 288 K 时, 容积为 20 dm<sup>3</sup> 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以后, 压力表的读数降为 2.55 MPa, 试计算使用掉的氧气的质量。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

$$\begin{aligned} m_1 &= nM = \frac{p_1V}{RT}M \\ &= \frac{10.13 \times 10^6 \text{ Pa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288 \text{ K}} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.71 \text{ kg} \end{aligned}$$

氧气被使用后, 钢瓶中剩余氧气的质量  $m_2$  为

$$\begin{aligned} m_2 &= \frac{p_2V}{RT}M \\ &= \frac{2.55 \times 10^6 \text{ Pa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288 \text{ K}} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.68 \text{ kg} \end{aligned}$$

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根据压力下降来计算:

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



9. 由氯乙烯( $C_2H_3Cl$ )、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  $x(C_2H_3Cl)=0.89$ ,  $x(HCl)=0.09$ ,  $x(C_2H_4)=0.02$ 。在恒定温度和压力为 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: 将氯化氢去除以后, 在留下的混合气中, 氯乙烯和乙烯所具有的压力为

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

根据原来混合物中氯乙烯和乙烯所占的摩尔分数, 分别计算它们的分压, 即

$$p(C_2H_3Cl) = p \times \frac{0.89}{0.89 + 0.02} = 98.659 \text{ kPa} \times \frac{0.89}{0.91} = 96.49 \text{ kPa}$$

$$p(C_2H_4) = 98.659 \text{ kPa} \times \frac{0.02}{0.91} = 2.17 \text{ kPa}$$

或  $p(C_2H_4) = p - p(C_2H_3Cl) = (98.659 - 96.49) \text{ kPa} = 2.17 \text{ kPa}$

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其摩尔体积, 并说明为什么实验值和计算值两个数据有差异。

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

因为压力高,  $N_2(g)$  已经偏离理想气体的行为。

11. 有 1 mol  $N_2(g)$ , 在 273 K 时的体积为  $70.3 \text{ cm}^3$ , 试计算其压力(实验测定值为 40.5 MPa), 并说明如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 van der Waals 方程。已知 van der Waals 常量  $a=0.1368 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b=0.386 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\text{解: ① } p = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{70.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3} \\ = 32.3 \times 10^6 \text{ Pa} = 32.3 \text{ MPa}$$

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

从计算结果可知, 因为压力很高, 气体已偏离理想气体的行为, 用 van der Waals 方程计算误差更小一些。

12. 在一个容积为  $0.5 \text{ m}^3$  的钢瓶内放有 16 kg 温度为 500 K 的  $CH_4(g)$ , 试计算容器内的压力: ①用理想气体状态方程; ②用 van der Waals 方程。已知  $CH_4(g)$  的 van der Waals 常量  $a=0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b=0.427 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $CH_4(g)$  的摩尔质量  $M(CH_4)=16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。