

高校经典教材同步辅导丛书
配套高教版·天津大学物理化学教研室编

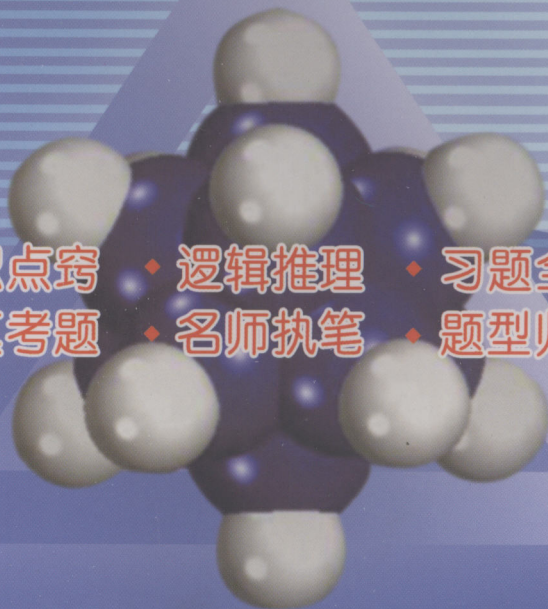
九章丛书

物理化学

(第五版)

同步辅导及习题全解

主 编 边文思 孟祥曦



- ◆ 知识点窍
- ◆ 逻辑推理
- ◆ 习题全解
- ◆ 全真考题
- ◆ 名师执笔
- ◆ 题型归类

05+3



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

新版

高校经典教材同步辅导丛书

物理化学（第五版）

同步辅导及习题全解

主 编 边文思 孟祥曦



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书是与天津大学物理化学教研室主编的《物理化学（第五版）》（高等教育出版社出版）一书配套的同步辅导和习题解答辅导书。

本书按教材内容安排全书结构，各章均包括知识点归纳、课后习题全解两部分内容。针对教材各章全部习题给出详细解答，思路清晰、逻辑性强，循序渐进地帮助读者分析并解决问题，内容详尽，简明易懂。

本书可作为高等院校“物理化学”课程的同步辅导，也可作为研究生入学考试的复习资料，还可供相关工程技术人员参考。

图书在版编目（C I P）数据

物理化学（第五版）同步辅导及习题全解 / 边文思，
孟祥曦主编. — 北京：中国水利水电出版社，2010.2
（高校经典教材同步辅导丛书）
ISBN 978-7-5084-7162-4

I. ①物… II. ①边… ②孟… III. ①物理化学—高等
学校—教学参考资料 IV. ①064

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第012281号

策划编辑：杨庆川 责任编辑：张玉玲 封面设计：李佳

书 名	高校经典教材同步辅导丛书 物理化学（第五版）同步辅导及习题全解
作 者	主编 边文思 孟祥曦
出版发行	中国水利水电出版社（北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038） 网址：www.waterpub.com.cn E-mail: mchannel@263.net（万水） sales@waterpub.com.cn 电话：（010）68367658（营销中心）、82562819（万水）
经 售	全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京万水电子信息有限公司
印 刷	北京市梦宇印务有限公司
规 格	170 mm×227mm 16开本 17印张 436千字
版 次	2010年1月第1版 2010年1月第1次印刷
印 数	0001—5000册
定 价	20.80元

凡购买我社图书，如有缺页、倒页、脱页的，本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

编 委（排名不分先后）

程丽园	李国哲	陈有志	苏昭平
郑利伟	罗彦辉	邢艳伟	范家畅
孙立群	李云龙	刘 岩	崔永君
高泽全	于克夫	尹泉生	林国栋
黄 河	李思琦	刘 闯	侯朝阳

前 言

《物理化学》是化学专业重要的课程之一，也是报考该类专业硕士研究生的考试课程。天津大学物理化学教研室编写的《物理化学（第五版）》以体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出等特点成为这门课程的经典教材，被全国许多院校采用。

为了帮助读者更好地学习这门课程，掌握更多的知识，我们根据多年的教学经验编写了这本与该教材配套的辅导书。本书旨在使广大读者理解基本概念，掌握基本知识，学会基本解题方法、解题技巧，进而提高应试能力。

本书作为辅助性教材，具有较强的针对性、启发性、指导性和补充性。考虑到读者的不同情况，本辅导书以教材内容为依据，对教材的主要内容、基本公式进行了知识点归纳，并对教材的课后习题进行了全面解答。在内容上作了以下安排：

1. 知识点归纳：对每章知识点做了简练概括，梳理了各知识点之间的脉络联系，突出各章的主要定理及重要公式，使读者在各章学习过程中目标明确，有的放矢。

2. 课后习题全解：教材中课后习题丰富、层次多样，许多基础性问题从多个角度帮助学生理解基本概念和基本理论，促其掌握基本解题方法。我们对教材课后的全部习题给出了详细解答。

由于编写时间仓促及编者水平有限，书中不妥之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编 者

2009年12月

目 录

第一章 气体的 pVT 关系	1
知识点归纳	1
课后习题全解	2
第二章 热力学第一定律	2
知识点归纳	3
课后习题全解	14
第三章 热力学第二定律	14
知识点归纳	17
课后习题全解	42
第四章 多组分系统热力学	42
知识点归纳	46
课后习题全解	82
第五章 化学平衡	82
知识点归纳	86
课后习题全解	103
第六章 相平衡	105
知识点归纳	125
课后习题全解	127
第七章 电化学	145
知识点归纳	145
课后习题全解	148
第八章 量子力学基础	168
知识点归纳	168
课后习题全解	172
第九章 统计热力学初步	178
知识点归纳	178
课后习题全解	183

第十章 界面现象	196
知识点归纳	196
课后习题全解	199
第十一章 化学动力学	209
知识点归纳	209
课后习题全解	213
第十二章 胶体化学	257
知识点归纳	257
课后习题全解	259

第一章

气体的 pVT 关系

知识点归纳

一、理想气体状态方程

$$pV = (m/M)RT = nRT \quad (1.1)$$

$$\text{或 } pV_m = p(V/n) = RT \quad (1.2)$$

式中 p 、 V 、 T 及 n 的单位分别为 Pa、 m^3 、K 及 mol。 $V_m = V/n$ 称为气体的摩尔体积, 其单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $R = 8.314510\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 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。

二、理想气体混合物

1. 理想气体混合物的状态方程

$$pV = nRT = \left(\sum_B n_B \right) RT \quad (1.3)$$

$$pV = \frac{m}{M_{\text{mix}}} RT \quad (1.4)$$

式中 M_{mix} 为混合物的摩尔质量, 其可表示为

$$M_{\text{mix}} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_B y_B M_B \quad (1.5)$$

$$M_{\text{mix}} = m/n = \sum_B m_B / \sum_B n_B \quad (1.6)$$

式中 M_B 为混合物中某一组分 B 的摩尔质量。以上两式既适用于各种混合气体, 也适用于液态或固态等均相混合系统平均摩尔质量的计算。

2. 道尔顿定律

$$p_B = n_B RT/V = y_B p \quad (1.7)$$

$$p = \sum_B p_B \quad (1.8)$$

理想气体混合物中某一组分 B 的分压等于该组分单独存在于混合气体的温度 T 及总体积 V 的条件下所具有的压力。而混合气体的总压即等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产

2. 对应状态原理

$$p_r = p/p_c \quad (1.16)$$

$$V_r = V_m/V_{m,c} \quad (1.17)$$

$$T_r = T/T_c \quad (1.18)$$

p_r 、 V_r 、 T_r 分别称为对比压力、对比体积和对比温度,又统称为气体的对比参数,三个量的量纲均为 1。各种不同的气体,只要有二个对比参数相同,则第三个对比参数必定(大致)相同,这就是对应状态原理。

课后习题全解

1.1 物质的热膨胀系数 α_V 与等温压缩率 κ_T 的定义如下:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

试导出理想气体的 α_V 、 κ_T 与压力、温度的关系。

解 理想气体状态方程为

$$pV = nRT \quad (1)$$

在等压条件下对式 (1) 两边微分,得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

在等温条件下对式 (1) 两边微分,得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{nRT}{p^2} = - \frac{V}{p}$$

$$\text{所以 } \alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{V} \cdot \left(- \frac{V}{p} \right) = \frac{1}{p}$$

1.2 气柜内储有 121.6 kPa、27°C 的氯乙烯 (C_2H_3Cl) 气体 300 m³,若以每小时 90 kg 的流量输往使用车间,试问储存的气体能用多少小时?

解 压力不高,设气体为理想气体。气柜内氯乙烯气体物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{121.6 \times 10^3 \times 300}{8.3145 \times (273.15 + 27)} \text{ mol} = 14617.74 \text{ mol}$$

氯乙烯的摩尔质量为

$$M = [(2 \times 12.01 + 3 \times 1.008 + 35.45) \times 10^{-3}] \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 62.494 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

储存的气体能用的时间为

$$t = \frac{14617.74 \times 62.494 \times 10^{-3}}{90} \text{ h} = 10.15 \text{ h}$$

1.3 0°C、101.325 kPa 的条件常称为气体的标准状况,试求甲烷在标准状况下的密度。

解 压力不高,可设甲烷为理想气体。甲烷的摩尔质量为 $16.042 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,由理想气体状态方程

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = \frac{\rho RT}{M}$$

$$\text{得 } \rho = \frac{pM}{RT} = \frac{101325 \times 16.042 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 273.15} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.716 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

1.4 一抽成真空的球形容器,质量为25.0000 g。充以4℃水之后,总质量为125.0000 g。若改充以25℃、13.33 kPa的某碳氢化合物气体,则总质量为25.0163 g。试估算该气体的摩尔质量。水的密度按1 g·cm⁻³计算。

解 球形容器的体积为

$$V = \frac{125.0000 - 25.0000}{1} \text{ cm}^3 = 100 \text{ cm}^3 = 10^{-4} \text{ m}^3$$

碳氢化合物气体物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{13.33 \times 10^3 \times 10^{-4}}{8.3145 \times 298.15} \text{ mol} = 0.000538 \text{ mol}$$

气体的摩尔质量为

$$M = \frac{m}{n} = \frac{(25.0163 - 25.0000) \times 10^{-3}}{0.000538} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 30.31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.5 两个容积均为V的玻璃球泡之间用细管连接,泡内密封着标准状况下的空气。若将其中一个球加热到100℃,另一个球维持0℃,忽略连接细管中的气体,试求该容器内空气的压力。

解 设加热前气体压力为p,温度为T。加热后两球的压力仍是相等的,为p₁,温度分别为T₁和T₂。两个玻璃球泡内空气总的物质的量在加热前后不改变,所以

$$n = \frac{2pV}{RT} = \frac{p_1V}{RT_1} + \frac{p_1V}{RT_2}$$

由此解得

$$p_1 = \frac{2pT_1T_2}{T(T_1 + T_2)} = \frac{2 \times 101.325 \times 273.15 \times 373.15}{273.15 \times (273.15 + 373.15)} \text{ kPa} = 117.0 \text{ kPa}$$

【小结】 1.1 ~ 1.5 题均考查理想气体状态方程的简单应用。

1.6 0℃时氯甲烷(CH₃Cl)气体的密度ρ随压力的变化如表1-1所示。试作 $\frac{\rho}{p}$ -p图,用外推法求氯甲烷气体的相对分子量。

表 1-1

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
ρ/(g·dm ⁻³)	2.3074	1.5263	1.1401	0.75713	0.56660

【分析】 利用理想气体状态方程 $p = \frac{nRT}{V}$ 来计算。

解 由理想气体状态方程可得

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{m}{M} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{\rho RT}{M}$$

实际气体只有当压力趋于零时,上式才成立,所以

$$M = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\rho RT}{p}$$

作 $\frac{\rho}{p} - p$ 图。利用 $p \rightarrow 0$ 时的 ρ/p 值即可计算出 M 。由题给数据计算 ρ/p 值如表 1-2 所示。

表 1-2

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\frac{\rho}{p}/\left(\frac{\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}}{\text{kPa}}\right)$	0.022772	0.022595	0.022504	0.022417	0.022368

用表 1-2 中的数据作 $\frac{\rho}{p} - p$ 图(图 1-1), 将直线外推到 $p = 0$, 得 $\rho/p = 0.02224 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}/\text{kPa}$ 。

更好的做法是对数据采用最小二乘法求出回归直线方程:

$$\frac{\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})}{p/(\text{kPa})} = 5.2979 \times 10^{-6} p/(\text{kPa}) + 0.022236$$

由上式求出 $p \rightarrow 0$ 时

$$\rho/p = 0.022236 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}/\text{kPa}$$

$$\text{所以 } M = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho RT}{p} \right)$$

$$= (0.022236 \times 8.3145 \times 273.15) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 50.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.7 今有 20°C 的乙烷-丁烷混合气体, 充入一抽成真空的 200 cm^3 容器中, 直至压力达 101.325 kPa , 测得容器中混合气体的质量为 0.3897 g 。试求该混合气体中两种组分的摩尔分数及分压力。

【分析】 利用理想气体状态方程 $n = \frac{pV}{RT}$ 及道尔顿分压定律求解。

解 设乙烷和丁烷气体均为理想气体, 两种气体总的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 200 \times 10^{-6}}{8.3145 \times 293.15} \text{ mol} = 0.0083145 \text{ mol}$$

乙烷的摩尔质量为 $30.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 丁烷的摩尔质量为 $58.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$\begin{cases} n(\text{乙烷}) + n(\text{丁烷}) = 0.0083145 \text{ mol} \\ n(\text{乙烷}) \times 30.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + n(\text{丁烷}) \times 58.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.3897 \text{ g} \end{cases}$$

解以上方程得

$$n(\text{乙烷}) = 0.003335 \text{ mol}, n(\text{丁烷}) = 0.004980 \text{ mol}$$

所以

$$y(\text{乙烷}) = \frac{n(\text{乙烷})}{n(\text{乙烷}) + n(\text{丁烷})} = \frac{0.003335}{0.0083145} = 0.4011$$

$$y(\text{丁烷}) = \frac{n(\text{丁烷})}{n(\text{乙烷}) + n(\text{丁烷})} = \frac{0.004980}{0.0083145} = 0.5989$$

$$p(\text{乙烷}) = y(\text{乙烷})p = (0.4011 \times 101.325) \text{ kPa} = 40.63 \text{ kPa}$$

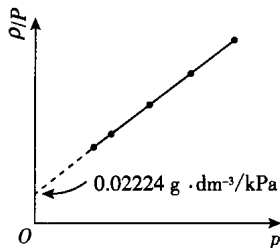


图 1-1

$$p(\text{丁烷}) = \gamma(\text{丁烷})p = (0.5989 \times 101.325) \text{ kPa} = 60.69 \text{ kPa}$$

1.8 如图 1-2 所示,一带隔板的容器中,两侧分别有同温度、不同压力的 H_2 与 N_2 , $p(\text{H}_2) = 20 \text{ kPa}$, $p(\text{N}_2) = 10 \text{ kPa}$,二者均可视为理想气体。

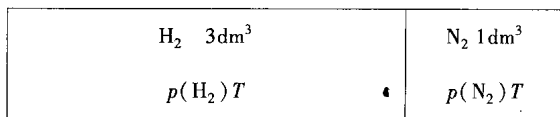


图 1-2

(1) 保持容器内温度恒定,抽去隔板,且隔板本身的体积可忽略不计,试计算两种气体混合后的压力。

(2) 计算混合气体中 H_2 和 N_2 的分压。

(3) 计算混合气体中 H_2 和 N_2 的分体积。

解 (1) 等温混合前

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2)}{RT}, n(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)V^*(\text{N}_2)}{RT}$$

等温混合后

$$\begin{aligned} p' &= \frac{n_{\text{总}}RT}{V_{\text{总}}} = \frac{[n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)]RT}{V^*(\text{H}_2) + V^*(\text{N}_2)} = \frac{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)V^*(\text{N}_2)}{V^*(\text{H}_2) + V^*(\text{N}_2)} \\ &= \left(\frac{3 \times 20 + 1 \times 10}{4} \right) \text{ kPa} = 17.5 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(2) 混合后的分压

$$\begin{aligned} p'(\text{H}_2) &= py(\text{H}_2) = p \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} = p \frac{p(\text{H}_2) \cdot V^*(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)V^*(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)V^*(\text{N}_2)} \\ &= \left(17.5 \times \frac{3 \times 20}{3 \times 20 + 1 \times 10} \right) \text{ kPa} = 15.0 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$p'(\text{N}_2) = p - p'(\text{H}_2) = (17.5 - 15.0) \text{ kPa} = 2.5 \text{ kPa}$$

(3) 混合后的分体积

1.10 室温下一高压釜内有常压的空气。为确保实验安全,采用同样温度的纯氮进行置换,步骤如下:向釜内通氮直到4倍于空气的压力,然后将釜内混合气体排出直至恢复常压。重复三次。求釜内最后排气至恢复常压时其中气体含氧的摩尔分数。设空气中氧、氮摩尔分数之比为1:4。

解 温度一定时,每次充氮气前后,氧的分压保持不变。每次排气前后,氧的摩尔分数保持不变。置换前氧的摩尔分数 $y_0 = 0.2$ 。第一次充气后氧的摩尔分数为

$$y_1 = \frac{y_0 p_0}{4p_0} = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)$$

第一次放气后氧的分压力

$$p_1 = y_1 p_0 = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right) p_0$$

第二次充气后氧的摩尔分数为

$$y_2 = \frac{p_1}{4p_0} = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^2$$

第二次放气后氧的分压力

$$p_2 = y_2 p_0 = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^2 p_0$$

第三次充气后氧的摩尔分数为

$$y_3 = \frac{p_2}{4p_0} = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^3$$

由以上推导可知,经 n 次置换后,氧的摩尔分数为

$$y_n = y_0 \left(\frac{p_0}{4p_0} \right)^n$$

所以重复三次后氧的摩尔分数为

$$y_3 = 0.2 \times \left(\frac{1}{4} \right)^3 = 0.003125 \approx 0.313\%$$

【小结】 1.6 ~ 1.10 题均使用了分压定律。

1.11 25℃ 时饱和了水蒸气的湿乙炔气(即该混合气体中水蒸气分压为同温度下水的饱和蒸气压)总压为 138.7kPa,于恒定总压下冷却到 10℃,使部分水蒸气凝结为水。试求每摩尔干乙炔气在该冷却过程中凝结出水的物质的量。已知 25℃ 及 10℃ 时水的饱和蒸气压分别为 3.17kPa 和 1.23kPa。

解	$n(\text{C}_2\text{H}_2) = 1\text{mol}$ $T = 298.15\text{K}$ $p = 138.7\text{kPa}$ $p_1(\text{H}_2\text{O}) = 3.17\text{kPa}$	→	$n(\text{C}_2\text{H}_2) = 1\text{mol}$ $T_2 = 283.15\text{K}$ $p = 138.7\text{kPa}$ $p_2(\text{H}_2\text{O}) = 1.23\text{kPa}$
---	--	---	--

设系统为理想气体混合物,则

$$y(\text{H}_2\text{O}) = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{C}_2\text{H}_2) + n(\text{H}_2\text{O})}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{p(\text{H}_2\text{O})n(\text{C}_2\text{H}_2)}{p - p(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\begin{aligned}\Delta n(\text{H}_2\text{O}) &= n_1(\text{H}_2\text{O}) - n_2(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{C}_2\text{H}_2) \left[\frac{p_1(\text{H}_2\text{O})}{p - p_1(\text{H}_2\text{O})} - \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})}{p - p_1(\text{H}_2\text{O})} \right] \\ &= \left[1 \times \left(\frac{3.17}{138.7 - 3.17} - \frac{1.23}{138.7 - 1.23} \right) \right] \text{mol} = 0.01444 \text{mol}\end{aligned}$$

1.12 有某温度下的 2dm^3 湿空气,其压力为 101.325kPa ,相对温度为 60% 。设空气中 O_2 与 N_2 的体积分数分别为 0.21 与 0.79 ,求水蒸气、 O_2 与 N_2 的分体积。已知该温度下水的饱和蒸气压为 20.55kPa (相对湿度即该温度下水蒸气的分压与水的饱和蒸气压之比)。

解 在干空气中, $\varphi(\text{O}_2) = 0.21$, $\varphi(\text{N}_2) = 0.79$

在湿空气中

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^*(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{相对湿度} = 20.55\text{kPa} \times 60\% = 12.33\text{kPa}$$

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

$$y(\text{O}_2) = [1 - y(\text{H}_2\text{O})]\varphi(\text{O}_2) = (1 - 0.1217) \times 0.21 = 0.1844$$

$$y(\text{N}_2) = 1 - y(\text{H}_2\text{O}) - y(\text{O}_2) = 1 - 0.1217 - 0.1844 = 0.6939$$

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

$$V(\text{O}_2) = y(\text{O}_2)V = 0.184 \times 2\text{dm}^3 = 0.3688\text{dm}^3$$

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

1.13 一密闭刚性容器中充满了空气,并有少量水。当容器于 300K 条件下达平衡时,容器内压力为 101.325kPa 。若将该容器移至 373.15K 的沸水中,试求容器中到达新的平衡时应有的压力。设容器中始终有水存在,且可忽略水的任何体积变化。 300K 时水的饱和蒸气压为 3.567kPa 。

【分析】 利用分压与总压的关系及理想气体状态方程进行计算。

解 在 300K 条件下达平衡时,容器中空气的分压为

$$p(\text{空气}, 300\text{K}) = (101.325 - 3.567)\text{kPa} = 97.758\text{kPa}$$

因为容器体积不改变,所以 373.15K 时空气的分压为

$$\begin{aligned}p(\text{空气}, 373.15\text{K}) &= \frac{p(\text{空气}, 300\text{K}) \times 373.15}{300} \\ &= \frac{97.758 \times 373.15}{300}\text{kPa} = 121.595\text{kPa}\end{aligned}$$

在 373.15K 时水的蒸气压为 101.325kPa ,所以平衡时容器总压力为

$$p = (101.325 + 121.595)\text{kPa} = 222.92\text{kPa}$$

1.14 CO_2 气体在 40°C 时的摩尔体积为 $0.381\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设 CO_2 为范德华气体,试求其压力,并比较与实验值 5066.3kPa 的相对误差。

【分析】 利用范德华方程 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ 进行计算。

解 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的范德华常数

$$a = 0.364\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 4.267 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由范德华方程 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ 得

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left[\frac{8.314 \times 313.15}{0.381 \times 10^{-3} - 4.267 \times 10^{-5}} - \frac{0.364}{(0.381 \times 10^{-3})^2} \right] \text{Pa}$$

$$= 5187.7 \text{ kPa}$$

与实验值的相对误差为

$$\frac{5187.7 - 5066.3}{5066.3} \times 100\% = 2.4\%$$

1.15 今有 0°C 、 40530 kPa 的 N_2 气体,分别用理想气体状态方程及范德华方程计算其摩尔体积。实验值为 $70.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【分析】 利用理想气体状态方程 $pV = nRT$ 和范德华方程 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ 进行求解。

解 用理想气体状态方程计算:

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.3145 \times 273.15}{40530 \times 10^3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 5.603 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 56.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

用范德华方程计算:先将范德华方程改写为

$$V_m^3 - (b + \frac{RT}{p})V_m^2 + \frac{aV_m}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

将 $\text{N}_2(\text{g})$ 的范德华常数 $a = 0.1408 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3.913 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 40530 \times 10^3 \text{ Pa}$ 代入上式,利用一些数学软件(如 Matlab)即可求出上述三次方程的解为

$$V_m = 73.08 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 73.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

也可将范德华方程改写为

$$V_m = \frac{RT}{p + a/V_m^2} + b$$

用迭代法计算。先将理想气体状态方程的计算值 $V_m = 56.03 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 作初值,代入上式右边计算得 $V_m^1 = 65.73 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,再将此值代入上式右边计算,又得 $V_m^2 = 70.19 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,反复迭代,经过9次迭代计算得 $V_m^9 = 73.08 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.16 函数 $1/(1-x)$ 在 $(-1,1)$ 区间内可用下述幂级数表示:

$$1/(1-x) = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

将范德华方程整理成

$$p = \frac{RT}{V_m} \left(\frac{1}{1 + b/V_m} \right) - \frac{a}{V_m^2}$$

试用上述幂级数展开式求证范德华气体的第二、第三维里系数分别为

$$B(T) = b - a/(RT), C(T) = b^2$$

【分析】 利用范德华方程 $pV = nRT$ 和维里方程 $pV_m = RT \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right)$ 进行求解。

解 b 与 V_m 都是正数,且 $b \ll V_m$, $0 < b/V_m < 1$,所以

$$\frac{1}{1 - b/V_m} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m} \right)^2 + \left(\frac{b}{V_m} \right)^3 + \dots$$

代入范德华方程,得

$$p = \frac{RT}{V_m} \left[1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m} \right)^2 + \left(\frac{b}{V_m} \right)^3 + \dots \right] - \frac{a}{V_m^2}$$

整理上式,得

$$pV_m = RT \left[1 + \frac{b - a/(RT)}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m} \right)^2 + \left(\frac{b}{V_m} \right)^3 + \dots \right]$$

与维里方程

$$pV_m = RT \left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right]$$

比较可得

$$B(T) = b - a/(RT), C(T) = b^2$$

1.17 试由波义尔温度 T_B 的定义式证明范德华气体的 T_B 可表示为

$$T_B = a/(bR)$$

式中, a, b 为范德华常数。

【分析】 根据波义尔温度定义式 $\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$ 和范德华方程 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$, 并

根据复合函数微分法进行求解。

解 波义尔温度 T_B 的定义式为 $\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$

$$\text{先将范德华方程改写成 } pV_m = RT \left(\frac{1}{1 - b/V_m} \right) - \frac{a}{V_m}$$

根据复合函数微分法则对上式求微分,得

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = \lim_{p \rightarrow 0} \left[- \frac{RT_B b / V_m^2}{(1 - b/V_m)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} = 0$$

在波义尔温度下,气体在几百千帕的压力范围内可较好地符合理想气体状态方程,因此, $(\partial V_m / \partial p)_{T_B} \neq 0$, 所以只有

$$- \frac{RT_B b / V_m^2}{(1 - b/V_m)^2} + \frac{a}{V_m^2} = 0$$

由上式解出

$$T_B = \frac{a}{bR} \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)^2$$

因为 $b \ll V_m, b/V_m \ll 1, 1 - b/V_m \approx 1$

$$\text{所以 } T_B = \frac{a}{bR}$$

【小结】 1.14 ~ 1.17 题均考查了范德华方程的求解。

1.18 把 25°C 的氧气充入 40 dm^3 的氧气钢瓶中,压力达 $202.7 \times 10^2 \text{ kPa}$ 。试用普遍化压缩因子图求钢瓶中氧气的质量。

【分析】 考查对状态原理的理解及压缩因子图的应用。

解 氧气的临界温度 $t_c = -118.57^\circ\text{C}$, 临界压力 $p_c = 5043 \text{ kPa}$ 。