



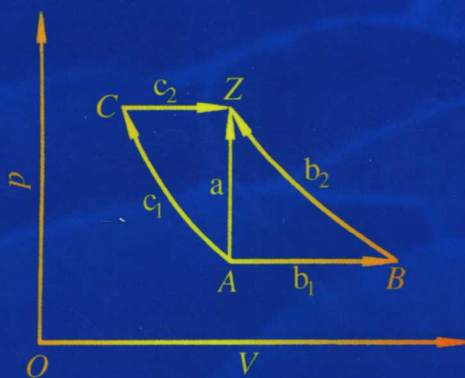
高等学校经典教材配套辅导丛书

物理化学

辅导及习题精解

天大第四版

李澄 梅天庆 张校刚 编著



新版

- ★ 重点难点知识归纳
- ★ 典型例题详细分析
- ★ 教材习题精确解答
- ★ 模拟全真试题精选



陕西师范大学出版社
SHAANXI NORMAL UNIVERSITY PRESS

Physical Chemistry



高等学校经典教材配套辅导丛书

物 理 化 学

辅导及习题精解

天大第四版

李 澄 梅天庆 张校刚 编著



陕西师范大学出版社
SHAANXI NORMAL UNIVERSITY PRESS

图书代号:JF6N0832

图书在版编目(CIP)数据

物理化学辅导及习题精解/李澄主编. —西安:陕西师范大学出版社, 2006. 8

(高等学校经典教材配套辅导丛书)

ISBN 7-5613-3547-4/O · 101

I. 物… II. 李… III. 物理化学—高等学校—教学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 073088 号

责任编辑 陈光明 彭 青

装帧设计 王静婧

出版发行 陕西师范大学出版社

社 址 西安市陕西师大 120[#] (邮政编码: 710062)

网 址 <http://www.snuph.com>

经 销 新华书店

印 刷 南京金阳彩色印刷有限公司

开 本 787×960 1/16

印 张 12.25

字 数 206 千

版 次 2006 年 9 月第 1 版

印 次 2006 年 9 月第 1 次印刷

定 价 15.00 元

开户行:光大银行西安电子城支行 账号:0303080-00304001602

读者购书、书店添货或发现印装问题,请与本社营销中心联系、调换。

电 话:(029)85307864 85233753 85251046(传真)

E-mail:if-centre@snuph.com

前言

物理化学是化学化工专业的十分重要的专业基础课,也是材料、环境、轻纺、生物、医学、制药等专业学生的必修课程之一,在相应专业的知识结构体系中占有重要地位。

物理化学课程内容富有严密的系统性和逻辑性,注重培养学生的科学思维能力和运用基础知识分析与解决实际问题的能力。由于该课程的特点,使得部分初学者在学习过程中常感觉有一定难度。本书编者长期从事物理化学基础课的教学工作,对于学生在课程学习中所遇到的困难有深入的了解,编写本书的目的就是希望通过有针对性的习题辅导的方式帮助学生更好地深刻理解课程中的理论内容,并训练学生的理论运用能力。

天津大学物理化学教研组编写的《物理化学(第四版)》是目前国内高等学校中使用比较普遍的物理化学教科书之一,编写本书的另一个目的是希望对使用该教材的学生提供有益的学习帮助。

做习题是进行物理化学知识学习的重要手段,其首要关键是要明确理解习题内涵及其解题思路。本书为了帮助读者达到这一目的,把每章内容分为三个部分:知识归纳、典型例题、习题精选。“知识归纳”部分概括了本章的主要内容以及各部分内容之间的联系,帮助读者对知识进行系统的总结归纳;在“典型例题”部分,作者选择了与本章内容相关的典型例题加以详细解答,以帮助读者深入理解重要理论,建立正确的解题思路;“习题精选”部分针对学生在做习题时容易出现的主要错误类型,精选教材中有代表性的习题进行分析,指出正确的解题思路,并加以详解,希望起到帮助学生提高举一反三能力的效果。除此之外,在本书的末尾部分还附有两套物理化学考研模拟试题和若干套近年的考研真题,供进行考研复习的读者参考。

为了简便起见,本书采用SI制,略去了计算过程中各数据的量纲表示,只在最终结果中给出单位表示,请读者注意。

本书在编写过程中参考了一些物理化学教材、习题解等国内外出版物(详见参考书目),在此表示衷心感谢。

本书正文的执笔人分别为李澄(第1、8~12章),梅天庆(第2~4章),张校刚(第5~7章),模拟考题由张校刚提供。全书由李澄主编并统稿。

鉴于编者水平,书中难免有错漏和谬误之处,敬请专家和读者指正。

编者

2006年8月

目 录

第 1 章 气体的 pVT 关系	(1)
一、知识归纳	(1)
二、典型例题	(2)
三、习题精选	(4)
第 2 章 热力学第一定律	(10)
一、知识归纳	(10)
二、典型例题	(12)
三、习题精选	(18)
第 3 章 热力学第二定律	(27)
一、知识归纳	(27)
二、典型例题	(29)
三、习题精选	(36)
第 4 章 多组分系统热力学	(50)
一、知识归纳	(50)
二、典型例题	(54)
三、习题精选	(56)
第 5 章 化学平衡	(62)
一、知识归纳	(62)
二、典型例题	(63)
三、习题精选	(69)
第 6 章 相 平 衡	(77)
一、知识归纳	(77)
二、典型例题	(78)
三、习题精选	(81)
第 7 章 电 化 学	(86)
一、知识归纳	(86)

二、典型例题·····	(89)
三、习题精选·····	(96)
第 8 章 量子力学基础 ·····	(104)
一、知识归纳·····	(104)
二、典型例题·····	(107)
三、习题精选·····	(108)
第 9 章 统计热力学初步 ·····	(112)
一、知识归纳·····	(112)
二、典型例题·····	(116)
三、习题精选·····	(117)
第 10 章 界面现象 ·····	(121)
一、知识归纳·····	(121)
二、典型例题·····	(123)
三、习题精选·····	(126)
第 11 章 化学动力学 ·····	(132)
一、知识归纳·····	(132)
二、典型例题·····	(135)
三、习题精选·····	(141)
第 12 章 胶体化学 ·····	(154)
一、知识归纳·····	(154)
二、典型例题·····	(156)
三、习题精选·····	(158)
攻读硕士学位研究生入学考试试题(模拟卷 1)·····	(162)
攻读硕士学位研究生入学考试试题(模拟卷 2)·····	(168)
华南理工大学 2005 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷(理学专业)·····	(174)
华南理工大学 2005 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷(工学专业)·····	(179)
2004 年攻读硕士学位研究生入学考试北京市联合命题 物理化学试题 ·····	(185)
主要参考文献 ·····	(189)

第1章 气体的 pVT 关系

一、知识归纳

1. 理想气体状态方程式

该式的具体形式一般如下:

$$pV = (m/M)RT = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = p(V/n) = RT$$

式中 p, V, T 及 n 的单位分别为 Pa, m^3 , K 和 mol。其中 $V_m = V/n$, 被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。

该式适用于理想气体, 也可近似地适用于描述低压下的真实气体。

2. 气体混合物系统

(1) 组成

可以用摩尔分数或体积分数表示:

摩尔分数

$$y_B (\text{或 } x_B) = n_B / \sum_A n_A$$

体积分数

$$\varphi_B = y_B V_{m,B}^* / \sum_A y_A V_{m,A}^*$$

式中 $\sum_A n_A$ 为混合气体的总物质的量; $V_{m,A}^*$ 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加和。

(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 $m = \sum_B m_B$ 为混合气体的总质量, $n = \sum_B n_B$ 为混合气体的总物质的量。上述各式适用于任意的氣體混合物。

(3) 气体的分压力

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

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。

3. 道尔顿分压定律

将上述(3)中的关系式改写得:

$$p_B = y_B p, \quad \text{而} \quad p = \sum_B p_B$$

上式适用于任意气体。

特别注意,对于理想气体,引入理想气体状态方程,则有:

$$p_B = n_B RT/V$$

4. 阿马加分体积定律

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

此式只适用于理想气体。

5. 范德华方程

作为描述实际气体状态的方程之一:

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

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

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系统 p, V, T, n 的相互计算。

6. 维里方程

对于实际气体,还可以用另一种方法对其进行描述:

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

及

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

上式中的 $B, C, D, \dots$ 及 $B', C', D', \dots$ 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。

该式适用的最高压力为 1MPa 至 2MPa, 更高压力下仍不能使用。

7. 压缩因子

压缩因子是一个无量纲量,其定义为:

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

可见压缩因子是反映实际气体相对于理想气体系统的偏差程度的参数。对于理想气体,总有 $Z = 1$ 。

压缩因子图可用于查找在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,只适用于近似计算。

8. 对应状态原理

$$p_r = p/p_c, \quad V_r = V_m/V_{m,c}, \quad T_r = T/T_c$$

p_r, V_r, T_r 分别称为对比压力、对比体积和对比温度。对于不同气体,只要有其中两个对比参数相等,则第三个对比参数必定也相等。

二、典型例题

1. 在温度保持为常数时($t = 0^\circ\text{C}$), 三甲胺的密度是压力的函数, 有人测得了如下的数据:

p/kPa	20.27	40.53	60.795	81.06
$\rho/\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.5336	1.0790	1.6363	2.2054

试根据以上数据计算三甲胺的相对分子质量。

【解】 三甲胺是实际气体, 为了利用理想气体状态方程准确求得其相对分子质量, 必须使之 $p \rightarrow 0$ 。

对于理想气体,

$$p = mRT/(VM) = \rho RT/M$$

所以

$$M = RT\rho/p$$

对于真实气体,则

$$M = \lim_{p \rightarrow 0} (RT\rho/p) = PT \lim_{p \rightarrow 0} (\rho/p).$$

根据题给数据作下列变换:

p/kPa	20.27	40.53	60.795	81.06
$\frac{\rho}{p}/(10^{-3} \cdot \text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1})$	26.325	26.622	26.915	27.207

以 $\frac{\rho}{p}/(10^{-3} \cdot \text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1})$ 对 p/kPa 作图得一直线,外推至 $p=0$ 时得到 $\frac{\rho}{p} = 26.04 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 。(图略)

所以

$$\begin{aligned} M &= RT \frac{\rho}{p} = 8.314 \times 273.15 \times 26.04 \times 10^{-3} \times 10^{-3} \\ &= 59.14 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

故三甲胺的相对分子质量:

$$M_r = 10^3 M \text{kg}^{-1} \cdot \text{mol} = 59.14$$

2. 1mol氮气和3mol氢气混合后体积为 20dm^3 ,问在 25°C 下混合气体具有多大压力?各气体的分压力又为多少?

【解】 设 n_1 及 n_2 各为 N_2 和 H_2 的摩尔数,则

$$pV = (n_1 + n_2)RT$$

所以

$$\begin{aligned} p &= \frac{n_1 + n_2}{V} RT \\ &= \frac{(1+3)}{20 \times 10^{-3}} \times 8.314 \times 298.15 \\ &= 495763 \text{Pa} = 495.76 \text{kPa} \end{aligned}$$

由分压定律

$$p_{\text{N}_2} = p \cdot x_{\text{N}_2} = 495.76 \times \frac{1}{4} = 123.94 \text{kPa}$$

$$p_{\text{H}_2} = p \cdot x_{\text{H}_2} = 495.76 \times \frac{3}{4} = 371.82 \text{kPa}$$

3. 27°C 、 6079.5kPa 时容积为 20dm^3 的气体钢瓶能装多少 kg 的 CO_2 ? 请用: (1) 理想气体状态方程; (2) 范德华方程; (3) 压缩因子图计算。

【解】 (1) 由 $pV = nRT$ 可求得 $W = 2.1\text{kg}$ 。

(2) 由教材上册附录七查得 CO_2 的范德华常数为

$$a = 364.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 42.67 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入范德华方程的整理形式:

$$\left(\frac{ab}{V^2}\right)n^3 - \left(\frac{a}{V}\right)n^2 + (bP + RT)n - pV = 0$$

得

$$3.882 \times 10^{-2} n^3 / \text{mol}^3 - 18.2 n^2 / \text{mol}^2 + 2754.8 n / \text{mol} - 121590 = 0$$

用尝试法解出: $n = 77.3 \text{ mol}$ 。则

$$W = nM_r = 77.3 \times 44 = 3.4 \text{ kg}$$

(3) CO_2 的临界参数可由教材上册附录六查得:

$$p_c = 7.375 \text{ MPa}; \quad T_c = 304.1 \text{ K}$$

所以

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{6079.5 \times 10^3}{7.375 \times 10^6} = 0.82$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{300.15}{304.1} = 0.987$$

查压缩因子图得 $Z = 0.58$, 而

$$pV = nZRT = \frac{W}{M_r} ZRT$$

所以

$$W = \frac{M_r p V}{ZRT} = \frac{44 \times 6079.5 \times 10^3 \times 20 \times 10^{-3}}{0.58 \times 8.314 \times 300.15} = 3.7 \text{ kg}$$

三、习题精选

题 1.1 物质的体膨胀系数 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。

分析 利用理想气体状态方程, 分别求 $(\partial V / \partial T)_p$ 和 $(\partial V / \partial p)_T$ 即可。

【解】 对于理想气体: $pV = nRT, V = nRT/p$

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

分别求偏导:

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

则:

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

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{nRT}{p^2} \right) = p^{-1}$$

题 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。

分析 使用理想气体状态方程

【解】 将甲烷 ($M_w = 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$) 看成理想气体, 则

$$pV = nRT, \quad pV = mRT/M_w$$

由此得出甲烷在标准状况下的密度为:

$$\begin{aligned}\rho &= m/V = pM_w/RT \\ &= 101.325 \times 16.04 / (8.314 \times 273.15) (\text{kg/m}^3) \\ &= 0.7156 \text{kg/m}^3\end{aligned}$$

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

分析 使用理想气体状态方程, 借助水的体积求出气体体积。

【解】 球形容器的体积为

$$V = (125 - 25)\text{g} / 1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = 100\text{cm}^3$$

将某碳氢化合物看成理想气体:

$$pV = nRT = mRT/M_w$$

则

$$\begin{aligned}M_w &= mRT/pV \\ &= (25.0163 - 25.0000) \times 8.314 \times 300.15 / (13330 \times 100 \times 10^{-6}) \\ &= 30.51\text{g/mol}\end{aligned}$$

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

分析 应用理想气体状态方程, 注意加热前后球泡内空气的总的物质的量不变, 并且两球泡内的压力彼此相等。

【解】 因加热前后气体的摩尔数不变:

加热前

$$n = 2p_1V/RT_1$$

加热后

$$n = p_1V/RT_1 + pV/RT_2$$

列方程

$$\begin{aligned}2p_1V/RT_1 &= p_1V/RT_1 + pV/RT_2 \\ p &= 2T_2p_1/(T_1 + T_2) \\ &= 2 \times 373.15 \times 100.325 / (373.15 + 273.15) \text{kPa} \\ &= 115.47\text{kPa}\end{aligned}$$

题 1.6 0℃ 时氯甲烷 (CH_3Cl) 气体的密度 ρ 随压力的变化如下。试作 $\rho/p \sim p$ 图, 用外推法求氯甲烷的相对分子质量。

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.3074	1.5263	1.1401	0.75713	0.56660

分析 所谓外推法就是利用真实气体的行为, 当压力下降时趋近于理想气体的特性。在压力趋于零时理想气体状态方程适用。本题与本章例题 1 类似。

【解】 氯甲烷($M_w = 50.5 \text{ g/mol}$), 作 $\rho/p \sim p$ 图:

截距 $\rho/P = 0.02224$

$p \rightarrow 0$ 时看成是理想气体

$$\rho/P = m/pV = M_w/RT$$

$$M_w = 0.02224 \times RT = 50.5 \text{ g/mol}$$

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

分析 将理想气体状态方程与道尔顿分压定律结合使用。

【解】 将乙烷($M_w = 30\text{g/mol}$, y_1), 丁烷($M_w = 58\text{g/mol}$, y_2) 看成是理想气体:

$$pV = nRT \quad n = pV/RT = 8.3147 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[y_1 \times 30 + (1 - y_1) \times 58] \times 8.3147 \times 10^{-3} = 0.3897$$

$$y_1 = 0.401 \quad p_1 = 40.63\text{kPa}$$

$$y_2 = 0.599 \quad p_2 = 60.69\text{kPa}$$

题 1.8 试证明理想混合气体中任一组分 B 的分压力 p_B 与该组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下的压力相等。

分析 同上。

【解】 根据道尔顿定律, 分压力

$$p_B = y_B p$$

对于理想气体混合物

$$pV = \left(\sum_B n_B \right) RT \quad y_B = n_B / \sum_B n_B$$

所以

$$p_B = n_B RT / V$$

题 1.10 氯乙烯、氯化氢及乙烯构成的混合气体中, 各组分的摩尔分数分别为 $0.89, 0.09$ 及 0.02 。于恒定压力 101.325kPa 下, 用水吸收其中的氯化氢, 所得混合气体中增加了分压力为 2.670kPa 的水蒸汽。试求洗涤后的混合气体中 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 及 C_2H_4 的分压力。

分析 对于混合气体, 分压力之比等于对应组分物质的量之比。

【解】 由道尔顿分压定律,

$$p_B = y_B p$$

吸收前,

$$p_{\text{氯乙烯}} / p_{\text{乙烯}} = 0.89 / 0.02 = \frac{n_{\text{氯乙烯}}}{n_{\text{乙烯}}}$$

吸收后,

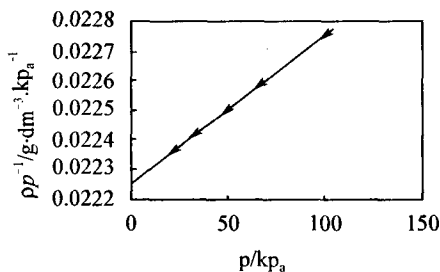
$$p_{\text{总}} = p_{\text{氯乙烯}} + p_{\text{乙烯}} + p_{\text{水}} = 101.325\text{kPa}$$

所以

$$p_{\text{氯乙烯}} + p_{\text{乙烯}} = p_{\text{总}} - p_{\text{水}} = 101.325 - 2.670 = 98.655\text{kPa}$$

所以

$$p_{\text{氯乙烯}} = 98.655 \times \frac{0.89}{0.89 + 0.02} = 96.487\text{kPa}$$



题 1.11 室温下一高压釜内有常压的空气。为进行实验时确保安全,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,尔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。

分析 应用分压定律。注意置换是在一定 T, V 下进行,所以每次通 N_2 前后釜内 O_2 的分压力不变,每次排气前后 O_2 的组成不变。

【解】 根据题意,未通氮前, $y_{O_2} = 0.2$

操作1次后,

$$p_2 = 4p_1,$$

而 T, V 一定,故

$$n_2 = 4n_1 \quad y_{O_2} = 0.2/4 = 0.05,$$

操作 n 次后,

$$y_{O_2} = 0.2/4^n$$

本题中操作3次,所以

$$y_{O_2} = 0.2/4^3 = 0.313\%$$

题 1.13 今有 0°C , 40530kPa 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 比较两方程计算结果的差异以及与实验结果的吻合程度。

【解】 $T = 273.15\text{K}$, $p = 40530\text{kPa}$

N_2 的范德华常数

$$a = 140.8 \times 10^{-3} / \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}, \quad b = 39.13 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

按理想气体:

$$V_m = \frac{RT}{p} = 0.05603 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

按范德华方程:

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

利用迭代法计算可得

$$V_m = 0.0731 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

题 1.14 函数 $1/(1-x)$ 在 $-1 < x < 1$ 区间内可用下述幂级数表示:

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

先将范德华方程整理成

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

再用上述幂级数展开式来求证范德华气体的第二、第三维里系数分别为

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

分析 比较描述真实气体状态的两种不同形式的状态方程及互化。

【证】 因为

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

而

$$0 < b/V_m < 1, \quad \text{且} \quad b \ll V_m,$$

所以

$$\frac{1}{1-b/V_m} \approx 1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \dots$$

代入方程可得:

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \dots \right) - \frac{a}{V_m^2} \\ &= \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{b-a/RT}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \dots \right) \end{aligned}$$

对比维里方程,可得:

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

题 1.15 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 联合运用范德华方程和波义尔温度的定义式。

【证】 由波义尔温度 T_B 的定义式:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$$

将范德华方程变形为:

$$pV_m = \left(\frac{RT}{1-b/V_m} \right) - \frac{a}{V_m},$$

并在 $T = T_B$ 下对 p 微分:

$$\begin{aligned} \left[\partial(pV_m)/\partial p \right]_{T_B} &= \frac{RT_B}{V_m-b} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} - \frac{RT_B V_m}{(V_m-b)^2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} + \frac{a}{V_m^2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} \\ &= \left[\frac{RT_B}{V_m-b} - \frac{RT_B V_m}{(V_m-b)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} \end{aligned}$$

在 $T = T_B$ 时,当 $P \rightarrow 0$ 时范德华气体近似于理想气体,即

$$pV_m = RT_B$$

可得

$$(\partial V_m / \partial p)_{T_B} = -RT_B / p^2 \neq 0$$

所以当 $p \rightarrow 0$ 时 $[\partial(pV_m)/\partial p]_{T_B}$ 式中必有:

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

$$\frac{a}{V_m^2} = \frac{bRT_B}{(V_m-b)^2}$$

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

当 $p \rightarrow 0$ 时, $V_m \rightarrow \infty$, 则

$$V_m - b \approx V_m$$

所以

$$T_B = a/bR$$

题 1.17 一密闭刚性容器中充满了空气,并有少量的水。当容器于 300K 条件下达平衡时,容器内压力为 101.325kPa。若把该容器移至 373.15K 的沸水中,试求容器中达到新平衡时应有的压力。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 恒容条件下,容器中空气的物质的量不变,则其分压力正比于温度。

【解】 300K 空气的分压力为:

$$101.325\text{kPa} - 3.567\text{kPa} = 97.758\text{kPa}$$

373.15K 该气体的分压力为:

$$97.758\text{kPa} \times 373.15\text{K}/300\text{K} = 121.58\text{kPa}$$

373.15K 水的饱和蒸气压为:

$$101.325\text{kPa}, \text{故分压力为: } 101.325\text{kPa}$$

容器中达到新平衡时应有的压力为:

$$101.325\text{kPa} + 121.58\text{kPa} = 222.92\text{kPa}$$

题 1.19 300K 时 40dm^3 钢瓶中储存乙烯的压力为 $146.9 \times 10^2\text{kPa}$ 。欲从中提用 300K, 101.325kPa 的乙烯气体 12m^3 , 试用压缩因子图求钢瓶中剩余乙烯气体的压力。

分析 通过 T_r 、 p_r 由压缩因子图查 Z 。

【解】 乙烯的临界参数:

$$t_c = 9.19^\circ\text{C}, \quad p_c = 5.039\text{MPa}$$

所以

$$T_r = \frac{300}{273.15 + 9.19} = 1.06 \quad p_r = \frac{146.9 \times 10^2}{5.039 \times 10^3} = 2.92$$

查压缩因子图: $Z = 0.45$

钢瓶中乙烯总量:

$$n = \frac{pV}{ZRT} = \frac{146.9 \times 10^5 \times 40 \times 10^{-3}}{0.45 \times 8.314 \times 300} = 523.525\text{mol}$$

提用的乙烯压力为 101.325kPa , 温度为 300K

T_r 同上,

$$p_{r1} = \frac{101.325 \times 10^3}{5.039 \times 10^6} = 0.02$$

查压缩因子图: $Z_1 = 1$

提用乙烯量:

$$n_1 = p_1 V_1 / Z_1 RT = \frac{101325 \times 12}{1 \times 8.314 \times 300} = 487.5\text{mol}$$

钢瓶中乙烯剩余量:

$$n_2 = n - n_1 = 523.525 - 487.5 = 36.025\text{mol}$$

对应的压缩因子:

$$Z_2 = \frac{p_c V}{n_2 RT} P_{r2} = \frac{5.039 \times 10^6 \times 0.04}{36.025 \times 8.314 \times 300} p_{r2} = 2.212 p_{r2}$$

上面已知: $T_r = 1.06$

在压缩因子图上作 $Z_1 \sim p_{r2}$ 直线, 交于 $T_r = 1.06$ 线, 得

$$p_{r2} = 0.4$$

所以

$$Z_2 = 2.212 \times 0.4 = 0.885$$

故钢瓶中剩余乙烯的压力:

$$p_{\text{余}} = Z_2 n_2 RT / V = 0.885 \times 36.025 \times 8.314 \times 300 / 0.04 = 1988\text{kPa}$$

第2章 热力学第一定律

一、知识归纳

1. 热力学第一定律的数学表示式

$$\Delta U = Q + W$$

或

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{\text{amb}} dV + \delta W'$$

规定系统吸热为正,放热为负。系统得功为正,对环境做功为负。式中 P_{amb} 为环境的压力, W' 为非体积功。上式适用于封闭系统的一切过程。

2. 焓的定义式

$$H = U + pV$$

3. 焓变

$$(1) \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

式中 $\Delta(pV)$ 为 pV 乘积的增量,只有在恒压下 $\Delta(pV) = p(V_2 - V_1)$ 在数值上等于体积功。

$$(2) \Delta H = \int_1^2 n C_{p,m} dT$$

此式适用于理想气体单纯 pVT 变化的一切过程,或真实气体的恒压变温过程,或纯的液体、固体物质压力变化不大的变温过程。

4. 热力学能(又称内能)变

$$\Delta U = \int_1^2 n C_{V,m} dT$$

此式适用于理想气体单纯 pVT 变化的一切过程。

5. 恒容热和恒压热

$$Q_V = \Delta U \quad (dV = 0, W' = 0)$$

$$Q_p = \Delta H \quad (dp = 0, W' = 0)$$

6. 热容的定义式

(1) 定压热容和定容热容

$$C_p = \delta Q_p / dT = (\partial H / \partial T)_p$$

$$C_V = \delta Q_V / dT = (\partial U / \partial T)_V$$

(2) 摩尔定压热容和摩尔定容热容

$$C_{p,m} = C_p / n = (\partial H_m / \partial T)_p$$

$$C_{V,m} = C_V / n = (\partial U_m / \partial T)_V$$

上式分别适用于无相变变化、无化学变化、非体积功为零的恒压和恒容过程。

(3) 质量定压热容(比定压热容)

$$C_p = C_p/m = C_{p,m}/M$$

式中 m 和 M 分别为物质的质量和摩尔质量。

$$(4) C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

此式只适用于理想气体。

(5) 摩尔定压热容与温度的关系

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

式中 a, b, c 及 d 对指定气体皆为常数。

(6) 平均摩尔定压热容

$$\bar{C}_{p,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT / (T_2 - T_1)$$

7. 摩尔蒸发焓与温度的关系

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(T_2) = \Delta_{\text{vap}} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{vap}} C_{p,m} dT$$

或

$$(\partial \Delta_{\text{vap}} H_m / \partial T)_p = \Delta_{\text{vap}} C_{p,m}$$

式中 $\Delta_{\text{vap}} C_{p,m} = C_{p,m}(g) - C_{p,m}(l)$, 上式适用于恒压蒸发过程。

8. 体积功

(1) 定义式

$$\partial W = -P_{\text{amb}} dV \quad \text{或} \quad W = -\sum P_{\text{amb}} dV$$

(2) $W = -p(V_2 - V_1) = -nRT(T_2 - T_1)$ 适用于理想气体恒压过程。

(3) $W = -P_{\text{amb}}(V_2 - V_1)$ 适用于恒外压过程。

(4) $W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_2/p_1)$ 适用于理想气体恒温可逆过程。

(5) $W = \Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$ 适用于 $C_{v,m}$ 为常数的理想气体绝热过程。

9. 理想气体可逆绝热过程方程

$$(T_2/T_1)^{C_{v,m}} (V_2/V_1)^R = 1$$

$$(T_2/T_1)^{C_{p,m}} (p_2/p_1)^R = 1$$

$$(p_2/p_1)(V_2/V_1)^\gamma = 1$$

上式中, $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$ 称为热容比(以前称为绝热指数), 适用于 $C_{p,m}$ 和 $C_{v,m}$ 为常数, 理想气体可逆绝热过程 p, V, T 的计算。

10. 反应进度

$$\xi = \Delta n_B / \nu_B$$

上式适用于反应开始时的反应进度为零的情况, $\Delta n_B = n_B - n_{B,0}$, $n_{B,0}$ 为反应前 B 的物质的量。 ν_B 为 B 的反应计量系数, 其量纲为一。 ξ 的量纲为 mol。

11. 标准摩尔反应焓

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum_B \Delta_f H_m^\circ(B, \beta) = -\sum_B \Delta_c H_m^\circ(B, \beta)$$

式中 $\Delta_f H_m^\circ(B, \beta)$ 及 $\Delta_c H_m^\circ(B, \beta)$ 分别为相态为 β 的物质 B 的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓。上式适用于 $\xi = 1 \text{ mol}$, 在标准状态下的反应。

12. $\Delta_r H_m^\circ$ 与温度的关系

$$\Delta_r H_m^\circ(T_2) = \Delta_r H_m^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$