



高等学校教材经典同步辅导丛书化学类
配高教社《物理化学》(第四版) 天津大学物理化学教研室 编

物理化学

天大四版

同步辅导及习题全解

华腾教育教学与研究中心
丛书主编 清华大学 何联毅
本书主编 清华大学 宋 波

◆紧扣教材 ◆知识精讲 ◆习题全解
◆应试必备 ◆联系考研 ◆网络增值

中国矿业大学出版社

高等学校教材经典同步辅

064
8/-4(8)

物理化学

同步辅导及习题全解

江苏工业学院图书馆	化学教育教学与研究中心
藏书章	清华大学 何联毅
	清华大学 宋波

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书是高等教育出版社出版,天津大学物理化学教研室编的《物理化学》(第四版)教材的配套辅导书。全书由课程学习指南、知识点归纳、典型例题与解题技巧、历年考研真题评析、课后习题全解及考研考试指导等部分组成,旨在帮助读者掌握知识要点,学会分析问题和解决问题的方法技巧,并且提高学习能力及应试能力。

本书可供高等院校物理化学课程的同步辅导使用,也可作为研究生入学考试的复习资料,同时可供本专业教师及相关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学同步辅导及习题全解/宋波主编. —徐州:
中国矿业大学出版社,2006.8
(高等学校教材经典同步辅导丛书)
ISBN 7 - 81107 - 400 - 1

I. 物… II. 宋… 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 (2006) 第 086923 号

书 名 物理化学同步辅导及习题全解
主 编 宋 波
责任编辑 罗 浩
选题策划 孙怀东
特约编辑 王丽娜
出版发行 中国矿业大学出版社
印 刷 北京市昌平百善印刷厂
经 销 新华书店
开 本 787×1092 1/16 本册印张 20.25 本册字数 521 千字
印 次 2007 年 8 月第 1 版第 2 次印刷
总 定 价 119.40 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

高等学校教材

经典同步辅导丛书编委会

主任：清华大学 王 飞
副主任：清华大学 夏应龙
清华大学 倪铭辰
中国矿业大学 李瑞华

编 委 (按姓氏笔画排序):

于志慧	王丽娜	王 焯	甘 露
师文玉	吕现杰	朱凤琴	刘胜志
刘淑红	孙怀东	严奇荣	杨 涛
李 丰	李凤军	李 冰	李 波
李南木	李炳颖	李 娜	李晓光
李晓炜	李 娟	李雅平	李燕平
时虎平	何联毅	邹绍荣	宋 波
张旭东	张守臣	张鹏林	张 慧
陈晓东	范亮宇	孟庆芬	涂兰敬

《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考试的课程。天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版)(上、下册)以体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出的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此教材配套的《物理化学同步辅导及习题全解》(第四版)。本书旨在使广大读者理解基本概念,掌握基本知识,学会基本解题方法与解题技巧,进而提高应试能力。

本书作为一种辅助性的教材,具有较强的针对性、启发性、指导性和补充性的特点。考虑到读者的不同情况,我们在内容上作了以下安排:

1. 课程学习指南 从该课程的知识体系出发,对各个章节在全书中的位置,以及与其他章节的联系作了简明扼要的阐述,使学习更有重点。

2. 知识点归纳 串讲概念,总结性质和定理,使知识全面系统,便于掌握。

3. 典型例题与解题技巧 精选各类题型,涵盖本章所有重要知识点,对题目进行深入、详细的讨论与分析,并引导学生思考问题、能够举一反三,拓展思路。

4. 历年考研真题评析 精选历年考研真题进行深入的讲解。

5. 课后习题全解 本书给出了天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版)(上、下册)的各章习题的答案。我们不仅给出了详细的解题过程,而且我们还依照难易程度给题目划分了三个等级,并根据等级的不同分别对题目进行了不同程度的讲解。

6. 考研考试指导 首先给出了本课程的考研考点归纳,然后精选了清华大学等名校的最新考研考试试题并给出了备考答案,以帮助考生顺利通过相关考试。

本书在编写时参考了大量的优秀教材和权威考题。在此,谨向有关作者和所选考试、考研试题的命题人以及对本书的出版给予帮助和指导的所有老师、同仁表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,本书难免出现不妥之处,恳请广大读者批评指正。

联系我们

华腾教育网:

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

电子邮件:

huateng@huatengedu.com

华腾教育教学与研究中心

目 录

CONTENTS

课程学习指南	1
第一章 气体的 pVT 关系	3
知识点归纳	3
典型例题与解题技巧	5
历年考研真题评析	8
课后习题全解	10
第二章 热力学第一定律	19
知识点归纳	19
典型例题与解题技巧	22
历年考研真题评析	24
课后习题全解	26
第三章 热力学第二定律	48
知识点归纳	48
典型例题与解题技巧	52
历年考研真题评析	55
课后习题全解	56
第四章 多组分系统热力学	88
知识点归纳	88
典型例题与解题技巧	92
历年考研真题评析	95
课后习题全解	96
第五章 化学平衡	110
知识点归纳	110

典型例题与解题技巧·····	112
历年考研真题评析·····	115
课后习题全解·····	117
第六章 相平衡 ·····	137
知识点归纳·····	137
典型例题与解题技巧·····	139
历年考研真题评析·····	142
课后习题全解·····	144
第七章 电化学 ·····	162
知识点归纳·····	162
典型例题与解题技巧·····	165
历年考研真题评析·····	168
课后习题全解·····	169
第八章 量子力学基础 ·····	191
知识点归纳·····	191
典型例题与解题技巧·····	195
历年考研真题评析·····	197
课后习题全解·····	198
第九章 统计热力学初步 ·····	202
知识点归纳·····	202
典型例题与解题技巧·····	207
历年考研真题评析·····	209
课后习题全解·····	210
第十章 界面现象 ·····	223
知识点归纳·····	223
典型例题与解题技巧·····	226
历年考研真题评析·····	229
课后习题全解·····	230

第十一章 化学动力学	241
知识点归纳.....	241
典型例题与解题技巧.....	245
历年考研真题评析.....	249
课后习题全解.....	252
第十二章 胶体化学	288
知识点归纳.....	288
典型例题与解题技巧.....	290
历年考研真题评析.....	292
课后习题全解.....	295
考研考试指导	300
考研考点归纳.....	300
清华大学 2007 年考研真题	301
参考答案.....	303

课程学习指南

物理化学课程是化工类各专业必修的一门主干技术基础课程,又是学习后续专业课程的基础,也是化工类各专业研究生入学考试的必考科目之一。

学习物理化学课程的目的是用物理的理论及实验方法来研究化学的一般理论问题。它所研究的是普遍适用于各个化学分支的理论问题,所以物理化学曾称为理论化学。在学习物理化学之前,应具备物理学及化学的基本知识,还要了解热力学、统计力学和量子力学的知识。

物理化学的主要理论支柱是热力学、统计力学和量子力学。热力学适用于宏观系统,量子力学适用于微观系统,统计力学则为二者的桥梁。原则上用统计力学方法能通过个别分子、原子的微观数据来推断或计算物质的宏观性质。同时,物理化学课程又有很强的延续性,是其他各种化学课程的辅助和指导课程。

物理化学课程由化学热力学、化学动力学和结构化学三大部分组成。化学热力学部分主要包括气体的 pVT 关系,热力学第一、第二定律,多组分系统的热力学和相图。化学热力学的主要任务就是研究物质变化引起的能量和转化及变化可能性问题。化学动力学部分主要包括化学平衡和反应速率等内容。化学动力学的主要研究范畴则是化学反应的速率问题。从微观角度研究分子、原子结构及微观粒子的运动规律,这就属于结构化学及量子化学问题。

物理化学的研究对象是化学反应及反应发生条件,一方面应该注重理论的学习,另一方面也应结合实际的问题进行研究。为了学好这门课程,建议在学习过程中按以下方法进行学习:

1. 联系实际进行思考,并努力学会运用所学理论解释及解决实际问题。要做到这一点,不仅要仔细地阅读教材,更要亲自动笔进行认真的推导,才能领会其中的奥妙。

2. 勤于思考,认真推理才能理清理论的体系。

3. 与实验并重,习题和实验是运用所学理论解决实际问题必不可少的手段。许多理论概念不经过独立运用是不可能掌握的。演算习题不可忙于对答案,做实验决不可停留于按现在的实验步骤“照方抓药”,而应开动脑筋,运用学过的理论知识创造性地变革现实,努力去发现新的现象和新的规律。

此外,为了帮助学生在考研、期末考试中取得好成绩,我们提出以下建议:

1. 多做题,多实验,重点解答一定量的题目,归纳总结思维方法,做到举一反三。

2. 多思考,多联系实际,将所学的知识与平时能遇到的实际情况结合考虑,将理论应用在平时的实践中。在学习中尤其要注意领会物理化学解决实际问题的科学方法。例如从实际中抽象出理想气体、卡诺循环、朗缪尔单分子层吸附等理想模型的方法,就是一种常用的科学方法。

3. 系统化,将理论融会贯通后形成自己的一个理论体系,理清主次关系,就会有豁然开朗的感觉。

第一章

气体的 pVT 关系

III 知识点归纳

一、理想气体状态方程式

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

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

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 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $R = 8.314\ 510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 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。

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、

体积条件下产生压力的总和。以上两式适用于理想气体混合系统且也近似适用于低压混合气体。

3. 阿马加定律

$$V_B^* = n_B RT / p = y_B V \quad (1.9)$$

$$V = \sum_B V_B^* \quad (1.10)$$

V_B^* 表示理想气体混合物中物质 B 的分体积, 等于纯气体 B 在混合物的温度及总压条件下所占有的体积。理想气体混合物的体积具有加和性, 在相同温度、压力下, 混合后的总体积等于混合前各组分的体积之和。以上两式适用于理想气体混合系统且也近似适用于低压混合气体。

三、临界参数

每种液体都存在有一个特殊的温度, 在该温度以上, 无论加多大压力, 都不可能使气体液化, 我们把这个温度称为**临界温度**, 以 T_c 或 t_c 表示。我们将临界温度 T_c 时的饱和蒸气压称为**临界压力**, 以 p_c 表示。在临界温度和临界压力下, 物质的摩尔体积称为**临界摩尔体积**, 以 $V_{m,c}$ 表示。临界温度, 临界压力下的状态称为**临界状态**。

四、真实气体状态方程

1. 范德华方程

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (1.11)$$

$$\text{或 } (p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT \quad (1.12)$$

上述两式中的 a 和 b 可视为仅与气体种类有关而与温度无关的常数, 称**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 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该方程适用于几个兆帕中压范围内实际气体 p, V, T 的计算。

2. 维里方程

$$Z(p, T) = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (1.13)$$

$$\text{或 } Z(V_m, T) = 1 + B/V_m + C/V_m^2 + D/V_m^3 + \dots \quad (1.14)$$

上述两式中的 Z 皆为实际气体的**压缩因子**。比例常数 $B', C', D' \dots$ 的单位分别为 $\text{Pa}^{-1}, \text{Pa}^{-2}, \text{Pa}^{-3} \dots$; 比例常数 $B, C, D \dots$ 的单位分别为摩尔体积单位 $[V_m]$ 的一次方、二次方、三次方……。它们依次称为第二、第三、第四……**维里系数**。这两种大小不等、单位不同的维里系数不仅与气体种类有关, 而且还是温度的函数。

该方程所能适用的最高压力, 一般只有一两个 MPa, 仍不能适用于高压范围。

五、对应状态原理及压缩因子

1. 压缩因子的定义式

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} pV / (nRT) = pV_m / (RT) \quad (1.15)$$

压缩因子 Z 是个量纲为一的纯数, 理想气体的压缩因子恒为 1。一定量实际气体的压缩因子不仅与气体的 T, p 有关, 而且还与气体的性质有关。在任意温度下的任意实际气体, 当

压力趋于零时,压缩因子皆趋于 1。此式适用于纯实际气体或实际气体混合系统,在任意 T 、 p 下压缩因子的计算。

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,只要有两个对比参数相同,则第三个对比参数必定(大致)相同,这就是对应状态原理。

典型例题与解题技巧

例 1 恒温 300 K 时,某钢瓶中装有压力为 1.80 MPa 的理想气体 B,今从钢瓶中放出部分 B 气体,使钢瓶中气体的压力变为 1.60 MPa。放出的气体在体积为 20 dm³ 的抽真空容器中压力为 0.10 MPa。试求钢瓶的体积。

【分析】 假设钢瓶的体积为 V 。若 $T=300$ K,钢瓶压力 $p_1=1.80$ MPa 时气体 B 的物质的量为 n_1 ;放出 n 摩尔气体 B 后,钢瓶的压力 $p_2=1.60$ MPa,剩余气体 B 的物质的量为 n_2 。

解 从放出的气体 B 在 $T=300$ K、 $p_3=0.10$ MPa 下的体积 $V_3=20$ dm³,可求得放出气体的物质的量为

$$n = p_3 V_3 / RT = \frac{0.1 \times 10^6 \text{ Pa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 0.80176 \text{ mol}$$

放出气体的物质的量为 $n = n_1 - n_2$,再由 $p_1 V = n_1 RT$ 及 $p_2 V = n_2 RT$ 得

$$(p_1 - p_2)V = (n_1 - n_2)RT$$

令 $p_1 - p_2 = 0.2$ MPa = p 为放出的气体 B 在 300 K、体积为 V 的钢瓶中对压力的贡献,即这部分气体在 300 K、体积 V 的空钢瓶中具有的压力。从理想气体状态方程 $pV = nRT$,可得

$$V = nRT/p = 0.80176 \text{ mol} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} / 0.2 \times 10^6 \text{ Pa} \\ = 0.01 \text{ m}^3 = 10 \text{ dm}^3$$

例 2 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 $p=101.325$ 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。

【分析】 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 。

解 $T=293.15$ K, $p=101.325$ kPa, $m(\text{空})=(38.0739-37.9365)$ g = 0.137 4 g

$$\bar{M}(\text{空}) = y(\text{O}_2)M(\text{O}_2) + y(\text{N}_2)M(\text{N}_2) = (0.21 \times 31.999 + 0.79 \times 28.013) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 28.8501 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V = [m(\text{空})/\bar{M}(\text{空})]RT/p$$

$$= (0.1374 \text{ g} / 28.8501 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K} / (101.$$

$$= 325 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$= 1.1456 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

对于甲烷和乙烷混合气体的质量为

$$m(\text{混}) = (38.0347 - 37.9365) \text{ g} = 0.0982 \text{ g}$$

$$\bar{M}(\text{混}) = m(\text{混})RT/pV$$

$$= [0.0982 \times 8.3145 \times 293.15 / (101.325 \times 10^3 \times 1.1456 \times 10^{-4})] \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 20.6192 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

由上式可得混合气体的组成为

$$y(\text{CH}_4) = \frac{M(\text{C}_2\text{H}_6) - \bar{M}(\text{混})}{M(\text{C}_2\text{H}_6) - M(\text{CH}_4)} = \frac{30.070 - 20.619}{30.070 - 16.043} = 0.6738$$

$$y(\text{C}_2\text{H}_6) = 1 - y(\text{CH}_4) = 0.3262$$

例 3 25 °C 时被水蒸气饱和了的氢气, 经冷凝器冷却至 10 °C 以除去其中大部分的水蒸气。冷凝器的操作压力恒定为 128.5 kPa。已知水在 10 °C 及 25 °C 时的饱和蒸气压分别为 1227.8 Pa, 3167.2 Pa。试求:

(1) 在冷却前、后混合气体中含水蒸气的摩尔分数;

(2) 每摩尔氢气经过冷凝器时冷凝出水的物质的量。

【分析】 含饱和水蒸气的氢气在冷凝器中的冷却过程, 可视为恒压过程。以 1 mol H_2 为计算的基准, 过程的始、末态可以表示为

冷凝器的进口处

冷凝器的出口处

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

【解】 (1) 冷却前: $y_1(\text{H}_2\text{O}) = p_1(\text{H}_2\text{O})/p = 3167.2/128.5 \times 10^3 = 0.024647$

冷却后: $y_2(\text{H}_2\text{O}) = p_2(\text{H}_2\text{O})/p = 1227.8/128.5 \times 10^3 = 0.009555$

(2) 每摩尔 H_2 气通过冷凝器时冷凝出水的物质的量为

解法一

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O}, \text{l})/\text{mol} &= \{n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/n(\text{H}_2)\}_{\text{进}} - \{n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/n(\text{H}_2)\}_{\text{出}} \\ &= p_1(\text{H}_2\text{O})/\{p - p_1(\text{H}_2\text{O})\} - p_2(\text{H}_2\text{O})/\{p - p_2(\text{H}_2\text{O})\} \\ &= 3167.2/(128.5 \times 10^3 - 3167.2) - 1227.8/(128.5 \times 10^3 - 1227.8) \\ &= 0.01562 \end{aligned}$$

解法二

以 1 mol H_2 为基准

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

$$n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{y_1(\text{H}_2\text{O})}{1 - y_1(\text{H}_2\text{O})} \text{ mol} = \frac{0.024\ 647}{1 - 0.024\ 647} \text{ mol} = 0.025\ 27 \text{ mol}$$

$$\text{冷凝后 } y_2(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/\text{mol}}{1 + n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/\text{mol}}$$

$$n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{y_2(\text{H}_2\text{O})}{1 - y_2(\text{H}_2\text{O})} \text{ mol} = \frac{0.009\ 555}{1 - 0.009\ 555} \text{ mol} = 0.009\ 647 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = (0.025\ 27 - 0.009\ 647) \text{ mol} \\ &= 0.015\ 62 \text{ mol} \end{aligned}$$

解法三

混合气体的压力不高, 可视理想气体, 仍以 1 mol H_2 为基准。假设 {1 mol + $n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ } 混合气体在 T_1 、 p 条件下的体积为 V_1 , {1 mol + $n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ } 在 T_2 、 p 条件下的体积为 V_2 。

$$n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = p_1(\text{H}_2\text{O})V_1/(RT_1) - p_2(\text{H}_2\text{O})V_2/(RT_2)$$

$$\{1 \text{ mol} + n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})\} RT_1 = pV_1$$

$$1 \text{ mol} \times RT_1 + p_1(\text{H}_2\text{O})V_1 = pV_1$$

$$\text{所以 } V_1/(RT_1) = 1 \text{ mol} / \{p - p_1(\text{H}_2\text{O})\}$$

$$\text{同理 } V_2/(RT_2) = 1 \text{ mol} / \{p - p_2(\text{H}_2\text{O})\}$$

$$\begin{aligned} \text{因此 } n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= \frac{p_1(\text{H}_2\text{O})V_1}{RT_1} - \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})V_2}{RT_2} \\ &= \left\{ \frac{p_1(\text{H}_2\text{O})}{p - p_1(\text{H}_2\text{O})} - \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})}{p - p_2(\text{H}_2\text{O})} \right\} \text{ mol} \\ &= \left(\frac{3\ 167.2}{128.5 \times 10^3 - 3\ 167.2} - \frac{1\ 227.8}{128.5 \times 10^3 - 1\ 227.8} \right) \text{ mol} \\ &= 0.015\ 62 \text{ mol} \end{aligned}$$

例 4 物质的热膨胀系数 α 及压缩系数 β 的定义如下:

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad \beta = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T$$

试求范德华气体的 α 、 β 与系统的 T 、 V_m 之间的定量关系式。

【分析】 对范德华方程改写, 并且在恒压条件及恒温条件下分别对 T 和 p 微分, 整理即可得。

解 范德华方程可改写为

$$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2 \quad (1)$$

在恒压条件下, 式①对 T 微分, 可得

$$\frac{R}{V_m - b} - \frac{RT}{(V_m - b)^2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p + \frac{2a}{V_m^3} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = 0$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R(V_m - b)}{RT/(V_m - b)^2 - 2a/V_m^3}$$

$$\text{所以 } \alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R(V_m - b)}{RTV_m/(V_m - b)^2 - 2a/V_m^2} = \frac{R(V_m - b)}{RTV_m - 2a(V_m - b)^2/V_m^2} \quad (2)$$

在恒温条件下, 式①对 p 微分, 可得

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

上式整理可得

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{2a/V_m^3 - RT/(V_m-b)^2}$$

$$\text{所以 } \beta = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = \frac{-1}{2a/V_m^2 - RTV_m/(V_m-b)^2} = \frac{(V_m-b)^2}{RTV_m - 2a(V_m-b)^2/V_m^2} \quad (3)$$

说明:若令范德华常数 a 及 b 皆为零,由上述推导结果,可以很简便地导出理想气体的 α 及 β 与系统 T 、 p 的关系式。

当 $a=0, b=0$ 时,由式②可得

$$\alpha = \frac{RV_m}{RTV_m} = T^{-1}$$

由式③可得

$$\beta = \frac{V_m^2}{RTV_m} = \frac{V_m}{RT} = p^{-1}$$

历年考研真题评析

题 1 (天津大学,2007年)在 300 K,一容器中 $H_2(g)$ 与 $N_2(g)$ 的总压力为 150 kPa,在恒温下分离出其中的 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 H_2 的质量 $m(H_2)$,混合气体的组成 $y(N_2)$ 。

【分析】 本题主要考查基础知识以及理想气体状态方程的应用。

【解】 已知 $N_2(g)$ 的质量 $m(N_2)=14.01 \text{ g}$,分压力 $p(H_2)=50 \text{ kPa}$

$$p(N_2) = p(\text{总}) - p(H_2) = 100 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} (1) n(N_2) &= m(N_2)/M(N_2) = 14.01 \times 10^{-3} \text{ kg} / (28.013 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 0.5001 \text{ mol} \end{aligned}$$

容器的体积为

$$\begin{aligned} V &= n(N_2)RT/p(N_2) = \{0.5001 \times 8.3145 \times 300 / (100 \times 10^3)\} \text{ m}^3 \\ &= 1.247 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

(2) $pV=nRT$,可先求出总的物质的量为

$$\begin{aligned} n &= pV/RT = \{150 \times 10^3 \times 12.47 \times 10^{-3} / (8.3145 \times 300)\} \text{ mol} \\ &= 0.75019 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$n(H_2) = n - n(N_2) = 0.25009 \text{ mol}$$

$$y(H_2) = n(H_2)/n = 0.3333$$

$$y(N_2) = 1 - y(H_2) = 0.6667$$

$$m(H_2) = n(H_2) \times M(H_2) = 0.25006 \times 2.0016 \times 10^{-3} \text{ kg} = 5.005 \times 10^{-4} \text{ kg}$$

题 2 (中科大,2006年)在体积为 2.0 dm^3 的真空容器中,装入 4.64 g 的 $Cl_2(g)$ 和 4.19 g 的 $SO_2(g)$ 。在 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 $Cl_2(g)$ 与 SO_2 经化学反应部分变为 $SO_2Cl_2(g)$ 。平衡压力为 202.