

物理化学 解题指南

天津大学物理化学教研室

李文斌 主编

天津大学出版社

内容提要

本书是天津大学物理化学教研室编《物理化学》(第三版)的配套教学参考书。全书共12章。各章内容包括:主要公式及其适用条件、概念题、例题及部分习题解答。本书严格执行国家标准及国际标准(ISO)关于物理量的表示方法及运算规则的规定。

本书可作为理工科大学、综合大学、高等师范院校及其它大专院校有关专业师生的教学参考书。

(津)新登字 012 号

物理化学解题指南

李文斌 主编

*

天津大学出版社出版

(天津大学内)

天津市新苑印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本:850×1168毫米 1/32 印张:12 1/2 字数:325千字

1993年7月第一版 1993年7月第一次印刷

印数:1—10500

ISBN 7-5816-0500-4

O·50

定价:7.90元

前 言

物理化学是一门逻辑性、系统性、概念性及理论性很强的学科,所涉及的基本概念多而且抽象,公式多、推导复杂、应用条件严格。学生在听课时,对一些基本概念似乎明白,但遇到实际问题,往往又觉得模糊不清,无从下手。历届学生在学习物理化学时反映最突出的问题是做题难!在多年的教学实践中我们体会到,解决做题难问题的关键在于准确、深入地理解基本概念,掌握各主要公式的适用条件,能灵活运用物理化学的基本原理去分析和解决实际问题。

《物理化学解题指南》是天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第三版)的配套教学参考书,也可单独使用。本书内容包括各章的主要公式及其适用条件、概念题、例题及各章部分习题解答。物理化学解题方法很多,由于篇幅所限,本书只有一部分例题或习题给出几种解法,其余则只给出一种解法。其中有些概念题和例题是我们多年来讲课的例题,习题课的讨论题,或者是本科生、优异生的试题及研究生入学试题。

在编写本书时力求严格执行国家标准及国际标准(ISO)关于物理量表示方法及其运算规则的规定。采用压力 $p^{\ominus} = 100\text{kPa}$ 作为标准压力。在计算时,除取气体常数 $R = 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及法拉第常数 $F = 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 外,其它基础数据皆取自《物理化学》(第三版)附录。计算结果一般取四位有效数字。

本书可供各类专业的学生学习物理化学之用,也可作为有关教师备课参考及研究生考生复习参考。

本书由李文斌主编,各章执笔人是:李文斌(第一、二、三、七章),张淑云(第四、六章),董习靖(第五章),李志伟(第八章),高正

虹(第九章),香雅正(第十、十一章),刘俊吉(第十二章)。全书由天津大学物化教研室主任王正烈审阅,宋世谟及教研室其他教师都对如何编好本书提出了许多指导性意见,在此一并表示衷心感谢。

由于水平所限,书中错误与不当之处在所难免,恳切希望同行及广大读者批评指正。

作者

1993年2月

目 录

第一章	气体的 pVT 性质	(1)
第二章	热力学第一定律	(24)
第三章	热力学第二定律	(72)
第四章	多组分系统热力学	(138)
第五章	化学平衡	(162)
第六章	相平衡	(197)
第七章	电化学	(227)
第八章	统计热力学初步	(266)
第九章	表面现象	(279)
第十章	化学动力学基础	(299)
第十一章	各类特殊反应的动力学	(366)
第十二章	胶体化学	(380)

第一章 气体的 pVT 性质

(一) 主要公式及其适用条件

1.1.1 理想气体状态方程

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

或

$$pV_m = RT \quad (b)$$

式中 p 、 V 、 T 及 n 的单位分别为 Pa(帕斯卡)、 m^3 (米³)、K(开尔文)及 mol(摩尔)。纯气体的物质的量 n 等于该气体的质量与其摩尔质量 M 之比, $n = m/M$; 气体的摩尔体积 $V_m = V/n$, 其单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; 式中 $R = 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 称为气体常数。此式适用于理想气体或近似地适用于低压气体。

1.1.2 混合气体的摩尔质量

$$M_{\text{mix}} = \sum_B y_B M_B$$

式中 M_B 与 y_B 分别为混合气体中任一组分 B 的摩尔质量与摩尔分数。此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。

1.1.3 道尔顿定律

$$p = \sum_B n_B (RT/V) = \sum_B p_B$$

式中 p_B 为混合气体中任一组分 B 在混合气体 T 、 V 条件下, 单独存在时所产生的压力。此式只适用于理想气体混合系统或近似适用于低压混合气体。

1.1.4 分压力定义式

$$p_B = y_B p \quad (a)$$

此式表明混合气体中任一组分 B 的分压力 p_B 等于其摩尔分数 y_B 与混合气体的总压力 p 之积。

$$\sum_B y_B p = p \quad (b)$$

式(a)或(b)适用于各种混合气体。

1.1.5 阿马格定律

$$\sum_B V_B = V$$

式中 $V_B = n_B RT / p$, 即混合气体中任一组分 B 在混合气体 T, p 条件下, 单独存在时的体积, 称为组分 B 的分体积。此式只适用于理想气体混合系统或近似适用于低压混合气体。

1.1.6 压缩因子的定义式

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

压缩因子 Z 是个无量纲的纯数, 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。在任意温度下的任一实际气体, 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。

1.1.7 范德华方程

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

或
$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

上述两式中的 a 和 b 可视为仅与气体种类有关的常数, 皆称范德华常数。 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 MPa (几十个 atm) 的中压范围内实际气体 p, V, n 的计算。

1.1.8 维里方程

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

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

上述两式中的 Z 皆为实际气体的压缩因子。式(a)中的比例常数 $B', C', D' \dots$ 的单位分别为 $\text{Pa}^{-1}, \text{Pa}^{-2}, \text{Pa}^{-3} \dots$; (b) 式中的比

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。

(二) 概念题

1. 2. 1 在两个体积相等、密封、绝热的容器中，装有压力相等的某理想气体。试问此二容器中气体的温度是否相等？

答：由 $pV = nRT$ 可知，两容器中气体的温度 T 不一定相等。若两容器中气体的物质的量 n 相等， T 必相等；若两容器中气体的物质的量 n 不相等， n 大者 T 低， n 小者 T 高。

1. 2. 2 试证明在一定温度下，理想混合气体中任一组分 B 皆服从下列关系式

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

式中 n, p, V 分别为混合气体总的物质的量、总压力及总体积； n_B, y_B, V_B 及 p_B 分别为任一组分 B 的物质的量、摩尔分数、分体积及分压力。

证： $pV = nRT$ (1)

任一组分 B 的分压力及分体积分别服从下列关系：

$$p_B V = n_B R T \quad (2)$$

$$p V_B = n_B R T \quad (3)$$

式(2)÷式(1)可得

$$p_B/p = n_B/n = y_B \quad (4)$$

式(3)÷式(1)可得

$$V_B/V = n_B/n = y_B \quad (5)$$

式(4)与式(5)相比较可得

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

1.2.3 当温度足够低时, 1mol 任何实际气体的 $pV_m/(\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ 对 p/Pa 作图, 皆可得到如图 1.2.3 所示的曲线。

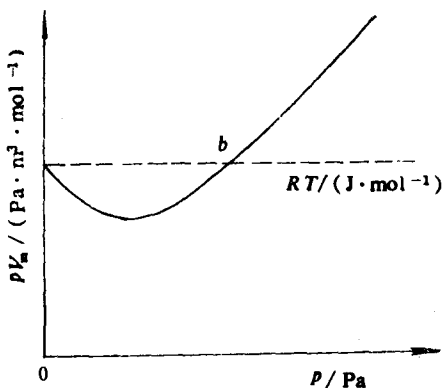


图 1.2.3 真实气体的 pV_m-p 图

由图 1.2.3 可知, 在一定的温度下, 当 $p \rightarrow 0$ 时, 任何气体的 pV_m 值皆趋于 RT , 即

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV_m = RT$$

在压力相当高的 b 点, $(pV_m)_b = RT$ 也成立。这两者是否矛盾? 试说明原因。

答: 这两者并不矛盾。因为当压力趋于零时, 任何气体皆具有理想气体的行为, 所以出现 $\lim_{p \rightarrow 0} pV_m = RT$ 。在一定压力下, 气体分子间的距离较小, 分子间的吸引力较大, 使实际气体较理想气体易被压缩; 同时实际气体的分子又占有了一定的体积, 气体分子自由活动的空间变小, 使实际气体难于被压缩。这两种相反的因素对实际气体行为的影响在 b 点恰好完全相互抵消, 因而 $pV_m = RT$ 成立。

1.2.4 A 气体和 B 气体的临界温度分别用 $T_c(\text{A})$ 和 $T_c(\text{B})$ 表示; 临界压力分别用 $p_c(\text{A})$ 及 $p_c(\text{B})$ 表示。已知 $T_c(\text{A}) > T_c(\text{B})$ 、

$p_c(\text{A}) < p_c(\text{B})$, 试问:

- (1) 何种气体的范德华常数 a 较大?
- (2) 何种气体的范德华常数 b 较大?
- (3) 何种气体的临界体积 V_c 较大?
- (4) 何种气体更易于液化?
- (5) 在同温、同压下何种气体的压缩因子 Z 更接近于 1?

答: (1) 因为范德华常数 $a \propto T_c^2/p_c$, 故 A 气体的 a 较大。

(2) 因范德华常数 $b \propto T_c/p_c$, 故 A (g) 的 b 较大。

(3) 因 $V_c = 3b = 3RT_c/(8p_c)$, $(T_c/p_c)_A > (T_c/p_c)_B$, 所以 A (g) 较 B (g) 有更大的临界体积, 即

$$V_c(\text{A}) > V_c(\text{B})$$

(4) 一般说来, 临界温度愈高的气体愈易于液化, $T_c(\text{A}) > T_c(\text{B})$, 所以 A (g) 比 B (g) 更易于液化。

(5) 一般说来, 临界温度愈低的气体, 偏离气体理想行为的程度愈小, 其压缩因子更接近于 1, $T_c(\text{B}) < T_c(\text{A})$, 所以 B (g) 的压缩因子 Z 更接近于 1。

1. 2. 5 高压混合气体分压 p 的定义式为

$$p_B \stackrel{\text{def}}{=} y_B p$$

对上式求和可得 $\sum_B p_B = p \sum_B y_B = p$, 这与道尔顿定律的数学表达式在形式上是一样的, 二者在本质上有何差别?

答: 道尔顿定律是气体具有理想行为的必然结果, 即

$$p = \sum_B n_B RT / V = \sum_B p_B$$

式中 p_B 为 B 气体在混合气体的 T 、 V 下, 单独存在时所产生的压力。但高压混合气体任一组分 B 常偏离理想行为, p_B 不等于实际混合气体中任一组分 B 在实际混合气体的 T 、 V 下单独存在时所产生的压力, 这就是二者本质的区别。

1. 2. 6 在大气压力为 101325Pa 的条件下, 将沸腾的开水迅速倒入保温瓶中, 加至保温瓶容积的 2/3 时迅速加上塞子, 使保温

瓶不漏气。这时会发生什么现象？试说明原因。

答：瓶塞会迅速崩开！这是因为热水在瓶内迅速蒸发，瓶内剩余的空气因被热水加热，其分压力增大，当 $p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{空气})$ 足以克服瓶塞的阻力及大气的压力时，瓶塞会立即崩开。

1.2.7 在同温、同压下，某实际气体的摩尔体积大于理想气体的摩尔体积，该实际气体的压缩因子 Z 是大于 1 还是小于 1？

答：由式 $pV_m(\text{实}) = ZRT$ 及 $pV_m(\text{理}) = RT$ 可知，当 $V_m(\text{实}) > V_m(\text{理})$ 时，压缩因子必然是大于 1。

1.2.8 如何根据压缩因子 Z 的大小来判断实际气体对理想气体产生的偏差？

答：压缩因子 Z 是修正实际气体偏离理想行为的一个修正值，其定义式是直接修正理想气体状态方程，使其也能适用于实际气体。若以 $V_m(\text{理})$ 及 $V_m(\text{实})$ 分别表示在同温、同压下理想气体及实际气体的摩尔体积，则 Z 与 p, V_m, T 的关系可以表示为

$$Z = V_m(\text{实}) / V_m(\text{理}) = pV_m(\text{实}) / (RT)$$

由上式可知，在一定 T, p 下：

当 $Z > 1$ 时， $V_m(\text{实}) > V_m(\text{理})$ ，表明该实际气体对理想气体产生正偏差；

当 $Z < 1$ 时， $V_m(\text{实}) < V_m(\text{理})$ ，表明该实际气体对理想气体产生负偏差；

当 $Z = 1$ 时， $V_m(\text{实}) = V_m(\text{理})$ ，表明该气体在指定 T, p 的条件下，存在着 $pV_m = RT$ 关系，但不具有理想气体的模型。

1.2.9 试证明一定量任何单相纯物质的 p, V, T 皆存在下列关系式：

$$(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial p)_T (\partial T / \partial V)_p = -1$$

式中的 p 对于凝聚系统（液体或固体）则为环境的压力。

证：对于一定量单相纯物质，当系统的状态一定时，系统的 p, V, T 皆具有确定的数值，它们是系统的性质，可以表示为

$$f(T, p, V) = 0$$

根据全微分的定义,可以写出

$$dV = (\partial V / \partial T)_p dT + (\partial V / \partial p)_T dp$$

当 $dV = 0$ 时,上式可改写为

$$(\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V = -(\partial V / \partial T)_p$$

上式两边各除以 $(\partial V / \partial T)_p$, 可得

$$(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial p)_T (\partial T / \partial V)_p = -1$$

1. 2. 10 根据定义,物质的恒压膨胀系数 $\alpha = (\partial V / \partial T)_p V^{-1}$; 恒容压力系数 $\beta = (\partial p / \partial T)_V p^{-1}$; 恒温压缩系数 $\gamma = -(\partial V / \partial p)_T V^{-1}$ 。试问理想气体与范德华气体在什么条件下具有相等的 $\alpha/(\beta\gamma)$ 值?

答:对于物质的量一定的任何纯气体,其 p 、 V 、 T 皆存在下述定量关系:

$$(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial p)_T (\partial T / \partial V)_p = -1 \quad (1)$$

由 α 、 β 及 γ 的定义式可知

$$(\partial p / \partial T)_V = \beta p \quad (2)$$

$$(\partial V / \partial p)_T = -\gamma V \quad (3)$$

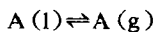
$$(\partial T / \partial V)_p = \alpha^{-1} / V \quad (4)$$

将式(2)、(3)、(4)代入式(1)可得

$$\alpha/(\beta\gamma) = p$$

由上式可知,在相等压力下的各种不同类型的纯气体,必然具有相等的 $\alpha/(\beta\gamma)$ 值。

1. 2. 11 纯物质 A 气、液两相处于平衡态:



试问当系统的平衡温度 T 升高时,其饱和液体的摩尔体积 $V_m(l)$ 及饱和蒸气的摩尔体积 $V_m(g)$ 将发生何种变化?

答:当 T 升高时, A 液体的饱和蒸气压 p_A^* 增大。由于液态物质难于被压缩,所以当 T 升高时虽然 p_A^* 变大,但热膨胀仍起主导作用,故 $V_m(l)$ 变大。但饱和蒸气易于被压缩,当 T 升高时,由于 p_A^* 增大而使 $V_m(g)$ 变小。随着 T 的升高, $V_m(l)$ 与 $V_m(g)$ 逐渐接

近,当 $T=T_c$ (A 的临界温度) 时,两者没有差别,气液界面消失,达到物质 A 的临界状态。

(三) 例 题

1. 3. 1 恒温 300K 时,某钢瓶中装有压力为 1. 80MPa 的理想气体 B,今从钢瓶中放出部分的 B 气体,使钢瓶中气体的压力变为 1. 60MPa。放出的气体在体积为 20dm^3 的抽空容器中压力为 0. 10MPa。试求钢瓶的体积。

假设钢瓶的体积为 V 。若 $T=300\text{K}$,钢瓶压力 $p_1=1. 80\text{MPa}$ 时气体 B 的物质的量为 n_1 ;放出一定量 n 气体 B 后,钢瓶的压力 $p_2=1. 60\text{MPa}$,剩余气体 B 的物质的量为 n_2 。

解法(1):从放出的气体 B 在 $T=300\text{K}$ 、 $p_3=0. 10\text{MPa}$ 下的体积 $V_3=20\text{dm}^3$,可求得放出气体的物质的量

$$\begin{aligned}n &= p_3 V_3 / RT = 0. 1 \times 10^6 \text{Pa} \times 20 \\ &\times 10^{-3} \text{m}^3 / (8. 314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{K}) \\ &= 0. 80186 \text{mol}\end{aligned}$$

此物质的量 $n=n_1-n_2$,从 $p_1 V=n_1 RT$ 及 $p_2 V=n_2 RT$,可得

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

令 $p_1 - p_2 = 0. 2\text{MPa} = p$ 为放出的气体 B 在 300K、体积为 V 的钢瓶中对压力的贡献,即这部分气体在 300K、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

$$\begin{aligned}V &= nRT / p \\ &= 0. 80186 \text{mol} \times 8. 314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{K} / 0. 2 \times 10^6 \text{Pa} \\ &= 0. 01 \text{m}^3 = 10 \text{dm}^3\end{aligned}$$

解法(2):按上述分析,根据放出的气体 B 在恒温 300K,在压力 p_3 下占体积 V_3 ,在压力 p 下的体积为 V ,应有

$$pV = p_3 V_3$$

可得

$$V = p_3 V_3 / p = (0.1 \times 20 / 0.2) \text{dm}^3 = 10 \text{dm}^3$$

1.3.2 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128.5kPa。已知水在10°C及25°C时的饱和蒸气压分别为1227.8Pa,3167.2Pa。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。

解: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1mol H₂为计算的基准,过程的始、末态可以表示为

冷凝器的进口处	$p = 128.5 \text{kPa}$ 恒压	冷凝器的出口处
$\left\{ \begin{array}{l} n(\text{H}_2) = 1 \text{mol} \\ n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ p_1(\text{H}_2\text{O}) = 3167.2 \text{Pa} \\ t_1 = 25^\circ\text{C} \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} n(\text{H}_2) = 1 \text{mol} \\ n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ p_2(\text{H}_2\text{O}) = 1227.8 \text{Pa} \\ t_2 = 10^\circ\text{C} \end{array} \right.$

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

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

(2)每摩尔 H₂ 气通过冷凝器时冷凝出水的物质的量
解法(1):

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

$$\therefore n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 0.01562 \text{mol}$$

解法(2):以1mol H₂为基准

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

$$\begin{aligned}\therefore n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) &= \frac{y_1(\text{H}_2\text{O})}{1-y_1(\text{H}_2\text{O})} \text{mol} = \frac{0.024647}{1-0.024647} \text{mol} \\ &= 0.02527 \text{mol}\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\therefore n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) &= \frac{y_2(\text{H}_2\text{O})}{1-y_2(\text{H}_2\text{O})} \text{mol} = \frac{0.009555}{1-0.009555} \text{mol} \\ &= 0.009647 \text{mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &= (0.02527 - 0.009647) \text{mol} = 0.01562 \text{mol}\end{aligned}$$

解法(3): 混合气体的压力不高可视为理想气体, 仍以 1molH_2 为基准。假设 $\{1\text{mol} + n_1(\text{H}_2\text{O}, \text{g})\}$ 混合气体在 T_1, p 条件下的体积为 V_1 , $\{1\text{mol} + n_2(\text{H}_2\text{O}, \text{g})\}$ 在 T_2, p 条件下的体积为 V_2 。

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

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

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

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

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

因此 $n(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$

$$\begin{aligned}&= \frac{p_1(\text{H}_2\text{O})V_1}{RT_1} - \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})V_2}{RT_2} \\ &= \left\{ \frac{p_1(\text{H}_2\text{O})}{p - p_1(\text{H}_2\text{O})} - \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})}{p - p_2(\text{H}_2\text{O})} \right\} \text{mol} \\ &= \left(\frac{3167.2}{128.5 \times 10^3 - 3167.2} - \frac{1227.8}{128.5 \times 10^3 - 1227.8} \right) \text{mol} \\ &= 0.01562 \text{mol}\end{aligned}$$

1.3.3 在 300K 时, 体积为 10dm^3 的钢瓶中贮存有压力为 7599.4kPa 的 O_2 , 试用范德华方程计算钢瓶中氧气的物质的量。

解: 适用于气体物质的量为 n 的范德华方程为

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

将上式展开,整理,可得

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

此式对 n 或 V 皆为完整的一元三次方程式,对于这类高次方程或其它更复杂的方程式,一般皆可采用牛顿迭代法求近似解。

已知 $T = 300\text{K}$, $V = 10 \times 10^{-3}\text{m}^3$, $p = 7599.4\text{kPa}$

O_2 的范德华常数:

$$a = 0.1378\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2},$$

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

将已知数据代入范德华方程,可得

$$4.386 \times 10^{-6}(n/\text{mol})^3 - 1.378 \times 10^{-3}(n/\text{mol})^2 \\ + 0.2736n/\text{mol} - 7.5994 = 0$$

令上式等于 $f(n)$

$$f'(n) = 1.3158 \times 10^{-5}(n/\text{mol})^2 - 2.756 \times 10^{-3}(n/\text{mol}) + 0.2736$$

采用理想气体状态方程式求出的 n 为初始值。

$$n_0 = \frac{pV}{RT} = \frac{7599.4 \times 10^3 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times 300} \text{mol} = 30.47\text{mol}$$

$$n_1 = n_0 - \frac{f(n_0)}{f'(n_0)} = \left(30.47 - \frac{-0.4265}{0.2018} \right) \text{mol} = 32.58\text{mol}$$

$$n_2 = n_1 - \frac{f(n_1)}{f'(n_1)} = \left(32.58 - \frac{3.488 \times 10^{-3}}{0.1978} \right) \text{mol} = 32.56\text{mol}$$

$$n_3 = n_2 - \frac{f(n_2)}{f'(n_2)} = \left(32.56 - \frac{-4.771 \times 10^{-4}}{0.1978} \right) \text{mol} = 32.562\text{mol}$$

本题经三次迭代,就已准确到四位有效数值,故取

$$n(\text{O}_2) = 32.56\text{mol}$$

1.3.4 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。

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

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

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

$$\therefore \alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\mathcal{N}_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R/(V_m - b)}{RTV_m/(V_m - b)^2 - 2a/V_m^2}$$

$$= \frac{R(V_m - b)}{RTV_m - 2a(V_m - b)^2/V_m^2} \quad (2)$$

在恒温条件下,式(1)对 p 微分,可得

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

上式整理可得

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

$$\therefore \beta = \frac{-1}{V_m} \left(\frac{\mathcal{N}_m}{\partial p} \right)_T = \frac{-1}{2a/V_m^2 - RTV_m/(V_m - b)^2}$$

$$= \frac{(V_m - b)^2}{RTV_m - 2a(V_m - b)^2/V_m^2} \quad (3)$$

说明:若令范德瓦常数 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

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

这与本章习题 1-1(见后)所得的结果完全相同。

1.3.5 维里方程有下列两种形式

$$pV = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (1)$$

$$pV = RT(1 + B/V + C/V^2 + \dots) \quad (2)$$

试根据恒等式中变量对应项系数相等的原则,证明

$$(1) B' = B/RT; \quad (2) C' = (C - B^2)/R^2T^2$$

证:由题给式(2)可得