



21 世纪高等院校经典教材同步辅导
ERSHIYISHIJIGAODENGYUANXIAOJINGDIANJIAOCAITONGBUFUDAO

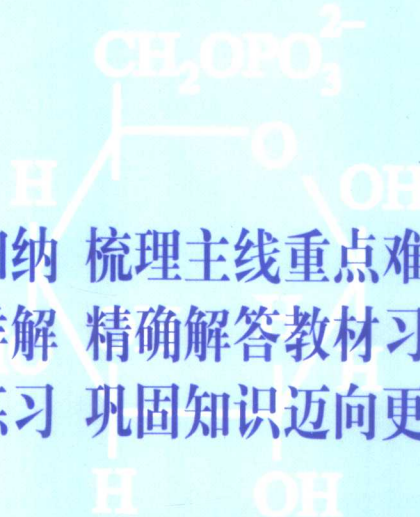
Physical
Chemistry

物理化学

南大第五版

全程导学及习题全解

主编 于文静 王智强 张志丽

- 
- ◆知识归纳 梳理主线重点难点
 - ◆习题详解 精确解答教材习题
 - ◆提高练习 巩固知识迈向更高



中国时代经济出版社
China Modern Economic Publishing House



21 世纪高等院校经典教材同步辅导
ERSHIYISHIJIGAODENGYUANXIAOJINGDIANJIAOCAITONGBUFUDAO

Physical
Chemistry

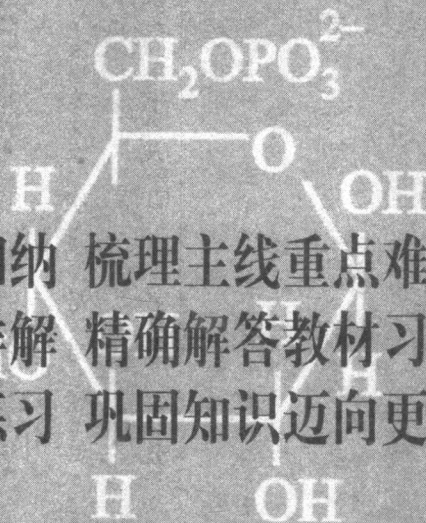
物理化学

南大第五版

全程导学及习题全解

主编 于文静 王智强 张志丽

- ◆知识归纳 梳理主线重点难点
- ◆习题详解 精确解答教材习题
- ◆提高练习 巩固知识迈向更高



中国时代经济出版社
China Modern Economic Publishing House

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学全程导学及习题全解/于文静主编. —北京: 中国时代经济出版社,
2006.9

(21 世纪高等院校经典教材同步辅导)

ISBN 7 - 80221 - 141 - 7

I. 物… II. 于… 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 059394 号

物理 化学 全程 导学 及习 题全 解

于文静
王智强
张志丽
主编

出 版 者	中国时代经济出版社
地 址	北京东城区东四十条 24 号 青蓝大厦东办公区 11 层
邮政编码	100007
电 话	(010)68320825(发行部) (010)88361317(邮购)
传 真	(010)68320634
发 行	各地新华书店
印 刷	北京鑫海达印刷有限公司
开 本	787 × 1092 1/16
版 次	2006 年 9 月第 1 版
印 次	2006 年 9 月第 1 次印刷
印 张	20.25
字 数	400 千字
印 数	1 ~ 5000 册
定 价	22.00 元
书 号	ISBN 7 - 80221 - 141 - 7/G·072

版权所有 侵权必究

前 言

物理化学是化学及其相关专业的一门基础性课程,同时也是众多院校研究生入学考试中的必考科目。通过这门课的学习,可以培养对化学基本问题的思考方法、解决实际问题的基本观点。本着以知识为载体进行思维方法指点、学习能力培养的指导思想,我们编写了《物理化学全程导学及习题全解》。

本书是根据南京大学傅献彩教授等编《物理化学》(第五版,同样适用第四版)而编写的一本解题指导,目的是为了帮助学生提高他们的解题能力,方便他们在独立解题以后的自我检验,特别是针对社会上广大学生自学、参加研究生入学考试的需要。因此,本书每一章由三部分组成,它们分别是:本章知识要点与公式、典型例题讲解和课后练习题全解。其中课后练习题全解又包括复习题和习题。本书通过基础知识的归纳、典型题型的解析练习,阐明了解题的思路和方法。与同类教辅相比,本书在详细解题过程的基础上,对一些题目给出两种解法以及标注出解题思路。希望这种编写的方式能为读者提供学习的方便,同时开阅读者看待问题的视野。

本书第一、二、三和七章由于文静编写;第四、五、六、八、九、十章由王智强编写;第十一至十四章由张志丽编写。

《物理化学全程导学及习题全解》是一个尝试,由于作者学识有限,我们所提供的答案只能说明是参考性的,恳请读者对书中错误及不妥之处提出批评和指正。同时对《物理化学》(第五版)作者傅献彩等老师表示衷心感谢!

编 者

2006年7月于南开园

目 录

第一章 气 体	(1)
本章知识要点与公式	(1)
典型例题讲解	(2)
课后练习题全解	(4)
第二章 热力学第一定律	(20)
本章知识要点与公式	(20)
典型例题讲解	(22)
课后练习题全解	(24)
第三章 热力学第二定律	(48)
本章知识要点与公式	(48)
典型例题讲解	(49)
课后练习题全解	(52)
第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用	(71)
本章知识要点与公式	(71)
典型例题讲解	(73)
课后练习题全解	(74)
第五章 相平衡	(89)
本章知识要点与公式	(89)
典型例题讲解	(91)
课后练习题全解	(93)
第六章 化学平衡	(111)
本章知识要点与公式	(111)
典型例题讲解	(112)
课后练习题全解	(113)
第七章 统计热力学基础	(134)
本章知识要点与公式	(134)
典型例题讲解	(135)
课后练习题全解	(136)

第八章 电解质溶液	(155)
本章知识要点与公式	(155)
典型例题讲解	(156)
课后练习题全解	(157)
第九章 可逆电池的电动势及其应用	(175)
本章知识要点与公式	(175)
典型例题讲解	(176)
课后练习题全解	(178)
第十章 电解与极化作用	(207)
本章知识要点与公式	(207)
典型例题讲解	(207)
课后习题全解	(209)
第十一章 化学动力学基础(一)	(224)
本章知识要点与公式	(224)
典型例题讲解	(225)
课后练习题全解	(228)
第十二章 化学动力学基础(二)	(259)
本章知识要点与公式	(259)
典型例题讲解	(260)
课后练习题全解	(262)
第十三章 表面物理化学	(287)
本章知识要点与公式	(287)
典型例题讲解	(288)
课后练习题全解	(290)
第十四章 胶体分散系统和大分子溶液	(305)
本章知识要点与公式	(305)
典型例题讲解	(306)
课后练习题全解	(307)

第一章 气 体

本章知识要点与公式

1. 状态方程式,又叫理想气体的状态方程式. 即

$$pV=nRT$$

2. 几个经验定律

Boyle-Marriote 定律,定温条件下一定量的气体,体积与压力成反比.

Charles-Gay-Lussac 定律,定量气体,定压条件下,体积和 T 成正比.

Avogadro 定律,同温同压条件下,同体积的各种气体所含有的分子数相同.

Dalton 分压定律,混合气体的总压等于各气体分压之和.

Amagat 分体积定律,在一定的 T, P 时,混合气体的体积等于组成该混合气体的各组分的分体积之和.

3. $\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv$ 代表分子速率介于 $v \sim v+dv$ 之间的分子占总分子数的分数.

$\frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{1.5} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{1}{2}} dE$ 代表分子能量处于 $E \sim (E+dE)$ 之间的分子占总分子中的分数.

$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = e^{-\frac{E_1}{kT}}$ 代表能量超过 E 的分子占总分子中的分数.

$\frac{N_{E_2 \rightarrow \infty}}{N_{E_1 \rightarrow \infty}} = e^{-\frac{(E_2-E_1)}{kT}}$ 代表能量超过 E_2 与能量超过 E_1 的分子数的比值.

4. 在 Maxwell 速率分布曲线上最高点所对应的速率称之为最概然速率(v_m).

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad \text{或} \quad v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

所有分子速率的数学平均值,叫做平均速率(v_a). $v_a = \sqrt{\frac{8k_B T}{m}}$ 或 $v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

分子速率的统计平均值,叫做根均方速率(u). $u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ 或 $u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$$v_m : v_a : u = \sqrt{\frac{2kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1 : 1.128 : 1.224$$

5. Boltzmann(玻耳兹曼)公式

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{kT}\right) \quad \text{或} \quad p = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \quad \text{或} \quad n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

6. 一个分子移动,其他分子不动,移动着的分子在单位时间内与其他分子相碰的次数(z')

$$z' = v_a \pi d^2 n; \text{若均移动,平均计算 } z' = \sqrt{2} v_a \pi d^2 n$$

在分子的每两次连续碰撞之间所经过的路程叫做自由程 $\bar{l}$. $\bar{l} = \frac{v_a}{z}$

7. 隙流定律

$\frac{v'_A}{v'_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$, 式中 v'_A, v'_B 为全体 A 和 B 的隙流速度。

8. van der Waals 方程式

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

由于临界点是曲线的极大点、极小点和转折点, 三点重合在一起

$$\text{则得 } V_{m,c} = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

可通过 p_c, T_c 计算 a, b 值(因为 $V_{m,c}$ 的准确度较差, 不予采用) $a = \frac{27R^2 T_c^2}{64 p_c}, b = \frac{RT_c}{8p_c}$

9. van der Waals 对比状态方程式

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau$$

$\pi = \frac{p}{p_c}, \beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}, \tau = \frac{T}{T_c}$ 式中, π 称为对比压力, β 称为对比体积, τ 称为对比温度。

10. 压缩因子

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pV}{nRT}, \text{理想气体的 } pV_m = RT, Z = 1.$$

实际气体, 若 $Z > 1$, 则表明同温同压条件下, 实际气体的体积要大于按理想气体方程计算的结果, 即实际气体的可压缩性比理想气体小; 实际气体, 若 $Z < 1$, 则情况相反。不同的气体在相同的对比状态下, 有大致相等的压缩因子。

典型例题讲解

例 1 有一个体积为 0.50 m^3 耐压容器内, 放有 17 kg 温度为 500 K 的 NH_3 气。用理想气体状态方程式与 van der Waals 方程式分别求算容器中气体的压力。(已知 $a = 0.4246 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ $b = 0.373 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

解: $M(\text{NH}_3) = 17 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, V = 0.5 \text{ m}^3, T = 500 \text{ K}$

$$n(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3) / M(\text{NH}_3) = 17 \text{ kg} / (17 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1000 \text{ mol}$$

利用理想气体状态方程 $pV = nRT$ 求 p , 即

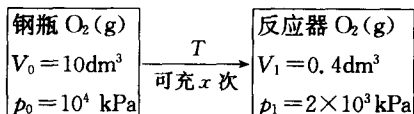
$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1000 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500 \text{ K}}{0.50 \text{ m}^3} = 8.314 \times 10^6 \text{ Pa}$$

利用 van der Waals 方程 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$, 求 p , 即

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \\ &= \frac{1000 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500 \text{ K}}{0.5 \text{ m}^3 - 1000 \text{ mol} \times 0.373 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.4246 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \times (1000 \text{ mol})^2}{(0.5 \text{ m}^3)^2} \\ &= 7.286 \times 10^6 \text{ Pa} \end{aligned}$$

例 2 有一个体积为 10 dm^3 的钢瓶, 内部压力为 10^4 kPa 的氧气。氧气钢瓶用于给体积为 0.4 dm^3 的反应器充气, 每次充氧直到反应器的压力为 $2 \times 10^3 \text{ kPa}$ 为止, 问氧气钢瓶内的氧气可以使反应器充氧多少次?

解: 当氧气的压力降至与反应器的压力相同时, 则不能再对反应器充氧, 设可充 x 次, 则放出的氧气的量与充入反应器的 x 次总量相等。



$$(p_0 - p_1)V = x p_1 V_1$$

$$x = \frac{(p_0 - p_1)V}{p_1 V_1}$$

$$= \frac{(10^4 - 2 \times 10^3) \text{ kPa} \times 10 \text{ dm}^3}{2 \times 10^3 \text{ kPa} \times 0.4 \text{ dm}^3}$$

$$= 100$$

故氧气钢瓶内的氧气可以使反应器内充氧 100 次。

例 3 已知两种物质的混合气体,在容积为 $0.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的容器中,气体混合物的总质量为 $0.4 \times 10^{-3} \text{ kg}$. 容器内的温度为 298 K , 压力为 $100 \times 10^3 \text{ Pa}$, 计算两种组分的摩尔分数及分压. ($M_1 = 30 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_2 = 58 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

解:两气体为理想气体,总的物质量为:

$$n_{\text{总}} = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 8.07 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{cases} n_1 + n_2 = n_{\text{总}} \\ n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2 = m \end{cases}$$

代入数据,求解: $n_1 = 2.43 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $n_2 = 5.64 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{2.43 \times 10^{-3} \text{ mol}}{8.07 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.3011 \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{5.64 \times 10^{-3} \text{ mol}}{8.07 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.6989$$

$$p_1 = p \cdot x_1 = 100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0.3011 = 30110 \text{ Pa} \quad p_2 = p \cdot x_2 = 100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0.6989 = 69890 \text{ Pa}$$

例 4 设山上和山下的温度不变,为 298 K ,且在此高度范围内空气的组成不变,已知 $M = 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,地面的大气压力为 100 kPa ,若此山的海拔高度为 500 m ,求山顶的大气压力?

解:由 Boltzmann 公式 $p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$

$$= 100 \times 10^3 \text{ Pa} \exp\left(-\frac{29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 500 \text{ m}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}\right)$$

$$= 94.43 \times 10^3 \text{ Pa}$$

例 5 密闭容器内充满某种惰性气体,且容器内有少量的水存在.在 298 K , 100 kPa 的条件下容器达到平衡.将该容器放到 373 K 的环境下,则容器在 373 K 的平衡压力为多少? (忽略水的体积变化, $p(298 \text{ K}, \text{H}_2\text{O}) = 3.57 \text{ kPa}$)

解: 298 K 的条件下, $p_{\text{气}} = p_{\text{总}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = (100 - 3.57) \text{ kPa} = 96.43 \text{ kPa}$

忽略水的体积变化,且容器的体积不发生变化

$$p_{\text{气}}(298 \text{ K})/T_1 = p_{\text{气}}(373 \text{ K})/T_2$$

$$p_{\text{气}}(373 \text{ K}) = \frac{p_{\text{气}}(298 \text{ K}) \cdot 373 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 120.70 \text{ kPa}$$

373 K 水的平衡蒸气压为 $100 \times 10^3 \text{ Pa}$

$$p_{\text{总}} = p_{\text{气}} + p_{\text{H}_2\text{O}} = (120.70 + 100) \text{ kPa} = 220.70 \text{ kPa}$$

课后练习题全解

复习题部分

1. 两种不同的理想气体,如果它们的平均平动能相同,密度也相同,则它们的压力是否相同?为什么?

答:由于两种气体均为理想气体,根据理想气体的状态方程式 $pV=nRT$

式中 n 是物质的量, p 是压力, V 是气体的体积, T 是热力学温度, R 是摩尔气体常数.

又因为 $n=\frac{m}{M}=\frac{\rho V}{M}$ 式中 m 为气体的质量, M 为气体分子的摩尔质量, ρ 为气体的密度

$$pV=\frac{\rho V}{M}RT \text{ 两边同除以 } V, \text{ 则得 } p=\frac{\rho RT}{M}$$

我们已知气体分子的平均动能是温度的函数,即 $E_t=\frac{3}{2}kBT$ 所以气体分子的平均平动能仅与温度有关.

由题目中已知两种不同的理想气体,平均平动能相同,因此它们的温度相同,又因为它们的密度相同.则通过上式 $p=\frac{\rho RT}{M}$ 可知压力 p 仅与 M 有关.

因此得出结论,两种不同的理想气体在它们具有相同的平均平动能,相同密度的条件下,它们的压力不同.压力与 M 成反比, M 越大则 p 越小.

2. 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,试问这两个容器中温度是否相等?

答:根据理想气体的状态方程式 $pV=nRT$

假设在第一个容器中某种理想气体符合 $p_1V_1=n_1RT_1$ 则在第二个容器中存在 $p_2V_2=n_2RT_2$.

又因为两容器的体积相等,装有的理想气体的压力也相等所以 $p_1=p_2 \quad V_1=V_2$

则得 $n_1RT_1=n_2RT_2$, 两边同除以 R 则得 $n_1T_1=n_2T_2$

若两容器中装有相同物质的量的该理想气体,则两个容器中温度相等;否则,两容器中温度不相等.

3. Dalton 分压定律能否用于实际气体?为什么?

答:根据气体分子动理论所导出的基本方程式 $pV=\frac{1}{3}mNu^2$

式中 p 是 N 个分子与器壁碰撞后所产生的总效应,它具有统计平均的意义.平均压力是一个定值,是一个宏观可测的物理量.对于一定量的气体,当温度和体积一定时,它具有稳定的数值.

因为通过气体分子动理论所导出的 Dalton 分压定律

$$\frac{p_i}{p}=\frac{N}{N_{\text{mix}}} \text{ 或 } \frac{p_i}{p}=x_i \text{ (} x_i \text{ 是摩尔分数) 适用于实际气体,经得起实验的考验.}$$

4. 在 273 K 时,有三种气体, H_2 , O_2 和 CO_2 , 试判别哪种气体的根均方速率最大?哪种气体的最概然速率最小?

答:根据:根均方程率 $u=\sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ 或 $u=\sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$$\text{最概然速率 } v_m=\sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \text{ 或 } v_m=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

可推知根均方速率、最概然速率与质量的平方根成反比因此,在相同温度 273 K 的条件下,

$$M_{H_2}=2\times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}, M_{O_2}=32\times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}, M_{CO_2}=44\times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

H_2 的根均方速率最大; CO_2 的最概然速率最小.

5. 最概然速率、根均方速度和数学平均速率, 三者的大小关系如何? 各有什么用处?

答: 在 Maxwell 速率分布曲线上有一最高点, 该点表示具有这种速率的分子所占的分数最大, 这个最高

点所对应的速率称之为最概然速率(v_m) $v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ 或 $v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

分子的数学平均速率(v_a) 为所有分子速率的数学平均值

$$v_a = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

根均方速率(u) 是一个统计平均值, 它与各个分子的速率有关, 但又不等于任务单个分子的速率.

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

三种速率之比

$$v_m : v_a : u = \sqrt{\frac{2kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1 : 1.128 : 1.224$$

在三者中, 最概然速率最小, 根均方速率最大, 数学平均速率居中.

6. 气体在重力场中分布的情况如何? 用什么公式可以计算地球上某一高度的压力? 这样的压力差能否用来发电?

答: 在重力场中, 气体分子受到两种互相相反的作用.

无规则热运动将使气体分子均匀分布于它们所能达到的空间, 而重力的作用则要使重的气体分子向下聚集. 由于这两种相反的作用, 达到平衡时, 气体分子在空间中并排均匀的分布, 密度随高度的增加而减少.

假定在 $0 \sim h$ 的高度范围内温度不变, 则 $p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$

由于在上述公式的积分过程中, 均将温度看作常数, 所以只在高度相差不太大的范围内, 可以计算地球上某一高度的压力. 虽然存在这样的压力差, 但是由于存在重力场的原因, 在实际生活中我们不能用这样的压力差来进行发电.

7. 在一个密闭容器内有一定量的气体, 若升高温度, 气体分子的动能和碰撞次数增加, 那分子的平均自由程将如何改变?

答: 在一密闭的容器内, 若温度升高, 碰撞次数增加, 平均速度 V_a 增加根据, 平均自由程($\bar{l}$) $\bar{l} = \frac{v_a}{z}$

由于移动着的分子在单位时间内与其他分子相碰的次数 z' 可以用含 v_a 的式子来表示, 例如书中以分子平均以 90° 的角度互相碰撞为例, 推导出 $\bar{l} = \frac{v_a}{z} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$ 我们可以间接证明分子的平均自由程与温度无关.

8. 什么是分子碰撞的有效截面积? 如何计算分子的互碰频率?

答: 设分子的有效半径为 r , 有效直径为 d . 运动着的分子, 其运动的方向与纸面垂直, 以有效直径 d ($d = 2r$) 为半径作虚线圆, 这个面积称为分子碰撞的有效截面积(πd^2).

单位时间、单位体积中分子平均相撞的总次数 z 应为 $z = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} n_A n_B$

式中, d_{AB} 代表 A, B 分子的有效半径之和, μ 代表折合质量

$$d_{AB} = \frac{d_A}{2} + \frac{d_B}{2} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

9. 什么是气体的隙流? 研究气体隙流有何用处?

答:气体分子通过小孔向外流出称为隙流。

Graham 的隙流定律是指隙流速度与其摩尔质量的平方根成反比,若两种气体在相同的情况下进行比较,则得 $\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$

隙流定律可以用来求气体的摩尔质量,即 $v' = n\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$ 利用隙流作用也可以分离摩尔质量不同的气体混合物,这在同位素分离中得到了应用。

10. van der Waals 对实际气体作了哪两项校正? 如果把实际气体看作刚球,则其状态方程的形式应该如何?

答:van der Waals 对实际气体的体积和压力两项上提出了具有物理意义的修正因子 a 和 b ,这两个因子揭示了真实气体与理想气体有差别的根本原因。

van der Waals 方程式,即 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

11. 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,则该气体的压缩因子 Z 是大于 1 还是小于 1?

答:在压力较高或温度较低时,实际气体与理想气体的偏差较大。我们以书中提及的压缩因子(Z)衡量偏差的大小, $Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pV}{nRT}$

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,则该气体的压缩因子 $Z > 1$, $pV_m > RT$,实际气体的可压缩性比理想气体小。

同理我们可以推出在相同情况下,若实际气体的摩尔体积小于理想气体的摩尔体积,则该气体的压缩因子 $Z < 1$, $pV_m < RT$,实际气体的可压缩性比理想气体大。

12. 压缩因子图的基本原理建立在什么原理的基础上? 如果有两种性质不同的实际气体,其压力、摩尔体积和温度是否可能都相同? 其压缩因子是否相同? 为什么?

答:凡是 van der Waals 气体都可以用统一的对比方程式表示,因为在对比状态方程中 $\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau$ 没有出现气体的特性常数 $a \cdot b$,所以它是一个具有普遍性的方程式。但直接使用对比方程式似嫌太繁,特别是对高压气体的有关计算,常使用压缩因子图。

其状态方程式仍保留理想气体方程式的形式, $pV_m = ZRT$ ($Z = \frac{pV_m}{RT}$)。

我们将范氏方程 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ 展开后得

$$V_m^3 - V_m^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + V_m \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0 \quad \text{也可写成} \quad p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

假设两种性质不同的实际气体具有相同的 V_m 和 T ,但是由于性质不同,它们分别的 a 、 b 值不同,因而它们的 p 值不同。所以说两种性质不同的实际气体, p 、 V_m 和 T 值不可能同时相同。

$$\text{因为 } \pi = \frac{p}{p_c}, \beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}, \tau = \frac{T}{T_c} \text{ 代入 } Z = \frac{pV_m}{RT} \text{ 后得, } Z = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{\pi\beta}{\tau}$$

又根据书中提及 $\frac{RT_c}{p_c V_{m,c}} = \frac{8}{3}$ 已证明 van der Waals 气体的 $\frac{p_c V_{m,c}}{RT_c}$ 接近一个常数。所以两种性质不同的实际气体若具有相同的对比状态,即 π 、 β 、 τ 值相同,则它们的压缩因子相同;否则,压缩因子不同。

习题部分

1. (1) 在 0°C 及 101.325 kPa 下,纯干空气的密度为 $1.293 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,试求空气的表观摩尔质量;

(2)在室温下,某氮气钢瓶内的压力为 538 kPa,若放出压力为 100 kPa 的氮气 160 dm³,钢瓶内的压力降为 132 kPa,试估计钢瓶的体积.设气体近似作为理想气体处理.

解:(1)按理想气体方程

$$pV=nRT, \text{ 则 } pV=\frac{\rho \cdot V}{M}RT$$

$$\text{整理方程后,得 } M=\frac{\rho \cdot R \cdot T}{p}$$

$$=\frac{1.293 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}=29.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

利用该法可近似求出空气的表现摩尔质量为 $29.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(2)根据 Dalton 分压定律,在相同体积,相同压力条件下,如图 1-1

$$p_{\text{总}}=p_{\text{前}}+p_{\text{后}}$$

$$p_{\text{前}}=p_{\text{总}}-p_{\text{后}}=538 \text{ kPa}-132 \text{ kPa}=406 \text{ kPa}$$

按理想气体方程,相同温度条件下,得

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \text{ 则 } V_1 = \frac{p_2 V_2}{p_1} = \frac{100 \text{ kPa} \cdot 160 \text{ dm}^3}{406 \text{ kPa}} = 39.4 \text{ dm}^3$$

因此钢瓶体积为 39.4 dm³.

2. 两个体积相同的烧瓶中间用玻管相通,通入 0.7 mol 氮气后,使整个系统密封.开始时,两瓶的温度相同,都是 300 K,压力为 50 kPa,今若将一个烧瓶浸入 400 K 的油浴内,另一烧瓶的温度保持不变,试计算两瓶中各有氮气的物质的量和温度为 400 K 的烧瓶中气体的压力.

解:在两体积相同的烧瓶中保证温度为 300 K,压力为 50 kPa 的压力条件下通入 0.7 mol 氮气,则两烧瓶中均有 $0.7 \div 2 = 0.35 \text{ (mol)}$ 的氮气.

根据理想气体方程 $pV=nRT$

$$\text{则烧瓶的体积为 } V=\frac{nRT}{p}=\frac{0.35 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{50 \times 10^3 \text{ Pa}}=17.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

当将一个烧瓶浸入 400 K 油浴中,另一烧瓶为 300 K,当两烧瓶平衡后,两烧瓶的压力相等.如图 1-2 对因为两边烧瓶体积也相等

$$p_1=p_2$$

$$\frac{n_1 RT_1}{V}=\frac{n_2 RT_2}{V}$$

$$n_1 T_1=n_2 T_2$$

又因为充入氮气的总量为 0.7 mol,因此 $n_2=0.7-n_1$,代入上式得,

$$n_1 T_1=(0.7-n_1) T_2$$

$$n_1 \cdot 400 \text{ K}=(0.7 \text{ mol}-n_1) \cdot 300 \text{ K}$$

$$n_1=0.3 \text{ mol}, n_2=0.4 \text{ mol}$$

在 400 K 烧瓶中的压力为

$$p=\frac{n_1 RT_1}{V}=\frac{0.3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 400 \text{ K}}{17.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3}=57 \times 10^3 \text{ Pa}$$

所以得出 400 K 烧瓶中氮气含量为 0.3 mol,压力为 57 kPa,另一烧瓶中有氮气 0.4 mol.

3. 在 293 K 和 100 kPa 时,将 He(g)充入体积为 1 dm³ 的气球内.当气球放飞后,上升至某一高度,这时的压力为 28 kPa,温度为 230 K,试求这时气球的体积是原体积的多少倍?

解:在气球可承受范围内,将 He(g)充入,此时气球体内压力温度与外界相等,则 $p_1=100 \text{ kPa}$, $T_1=293$

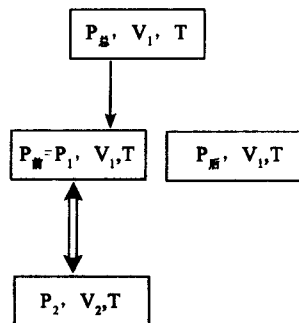


图 1-1



图 1-2

K, $V_1 = 1 \text{ dm}^3$, 当上升至某一高度 则 $p_2 = 28 \text{ kPa}$, $T_2 = 230 \text{ K}$, V_2

根据理想气体方程 $pV = nRT$, 则得 $V = \frac{nRT}{p}$

$$\text{因此, } \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2/p_2}{T_1/p_1} = \frac{T_2 \cdot p_1}{T_1 \cdot p_2} = \frac{230 \text{ K} \times 100 \text{ kPa}}{293 \text{ K} \times 28 \text{ kPa}} = 2.8$$

所以由上可知此时气球的体积是原体积的 2.8 倍。

4. 有 2.0 dm^3 潮湿空气, 压力为 101.325 kPa , 其中水气的分压为 12.33 kPa . 设空气中 $\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{N}_2(\text{g})$ 的体积分数分别为 0.21 和 0.79, 试求

(1) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 的分体积;

(2) $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 在潮湿空气中的分压力.

解: (1) 因为在潮湿空气中, 水气的分压为 12.33 kPa .

根据 Dalton 分压定律

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{总}}} = \frac{12.33 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = 0.122$$

又根据 Amagat 分体积定律

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} = 2.0 \text{ dm}^3 \times 0.122 = 0.244 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{空气}} = V - V_{\text{H}_2\text{O}} = 2.0 \text{ dm}^3 - 0.244 \text{ dm}^3 = 1.756 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{空气}} \cdot x_{\text{O}_2} = 1.756 \text{ dm}^3 \times 0.21 = 0.369 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{空气}} \cdot x_{\text{N}_2} = 1.756 \text{ dm}^3 \times 0.79 = 1.387 \text{ dm}^3.$$

(2) 根据 Dalton 分压定律

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{空气}} \cdot x_{\text{O}_2} = 88.995 \text{ kPa} \times 0.21 = 18.689 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{N}_2} = p_{\text{空气}} \cdot x_{\text{N}_2} = 88.995 \text{ kPa} \times 0.79 = 70.306 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{空气}} = p_{\text{总}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = 101.325 \text{ kPa} - 12.33 \text{ kPa} = 88.995 \text{ kPa}.$$

5. $3.45 \text{ g H}_2(\text{g})$ 放在 10 dm^3 的密闭容器中, 从 273 K 加热到 373 K , 问需要提供多少能量? $\text{H}_2(\text{g})$ 的根均方速率是原来的多少倍? 已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔等容热容 $C_{V,m} = 2.5R$.

解: 已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔等容热容 $C_{V,m} = 2.5R$, 又已知 H_2 在密闭容器中加热, 因此

得出 $E = n C_{V,m} (T_2 - T_1)$

$$= \frac{3.45 \times 10^{-3} \text{ kg}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (373 \text{ K} - 273 \text{ K}) = 3585.41 \text{ J}$$

由于根均方速率 $u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$$\text{所以温度升高后 } \frac{u_2}{u_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}}} = 1.17$$

由此可知 $\text{H}_2(\text{g})$ 的根均方速率是原来的 1.17 倍。

6. 计算 293 K 和 373 K 时, $\text{H}_2(\text{g})$ 的平均速率、根均方速率和最概然速率。

解: 在 293 K 条件下, $\text{H}_2(\text{g})$ 的平均速率

$$v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{3.14 \times 2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1761.59 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\text{H}_2(\text{g})$ 的根均方速率

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1911.54 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\text{H}_2(\text{g})$ 的最概然速率

$$v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1560.77 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

同理,在 373 K 条件下,根据 $v_m : v_a : u = 1 : 1.128 : 1.224$

$$\text{我们可简化计算过程为 } v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1761.00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_a = 1.128 v_m = 1.128 \times 1761.00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1986.41 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$u = 1.224 v_m = 1.224 \times 1761.00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 2155.46 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

7. 计算分子动能大于 10 kJ 的分子在总分子中所占的比例。

$$\text{解: } \frac{NE_1 \rightarrow \infty}{N} = e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad (\text{若在 } 298 \text{ K 的条件下})$$

$$\frac{N_{10 \rightarrow \infty}}{N} = \exp\left(-\frac{10 \times 10^3 \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}\right) = 0$$

则分子动能大于 10 kJ 的分子在总分子中几乎没有。

8. 在一个容器中,假设开始时每一个分子的能量都是 $2.0 \times 10^{-21} \text{ J}$, 由于相互碰撞,最后其能量分布适合于 Maxwell 分布. 试计算:

(1) 气体的温度;

(2) 能量介于 $1.98 \times 10^{-21} \text{ J}$ 到 $2.02 \times 10^{-21} \text{ J}$ 之间的分子在总分子中所占的分数。(由于这个区间的间距很小,故用 Maxwell 公式的微分式)

解:(1) 由题中可知每一个分子的能量为 $2.0 \times 10^{-21} \text{ J}$

$$\text{则, } 1 \text{ mol 分子的平均平动能 } \bar{E}_{t,m} = 6.02 \times 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.0 \times 10^{-21} \text{ J} = 1204 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{又因为 } E_{t,m} = \frac{3}{2} RT$$

$$T = \frac{2\bar{E}_{t,m}}{3R} = \frac{2 \times 1204 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 96.54 \text{ K}$$

(2) 由于各分子的能量 $E = \frac{1}{2} mv^2$, 所以 $dE = mv dv$ 代入

$$\frac{dNv}{dN} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5} \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) v^2 dv$$

$$\text{则得 } \frac{dNE}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{1.5} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{1}{\frac{8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}} \times 96.54 \text{ K} \right]^{1.5} \times e^{-\frac{1.98 \times 10^{-21} \text{ J}}{kT}} \times (1.98 \times 10^{-21})^{\frac{1}{2}} \times 0.04 \times 10^{-21}$$

$$= 9.28 \times 10^{-3}$$

9. 根据速率分布公式,计算分子速率在最概然速率以及大于最概然速率 1.1 倍(即 $dv_m = 0.1v_m$) 的分子在总分子中所占的分数(由于这个区间的间距很小,可用微分式)。

$$\text{解: } \frac{dNv}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5} \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) v^2 dv$$

代表速率介于 $v \sim v + dv$ 之间的分子占总分子数的分数。

题中要求分子速率在最概然速率 $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ 以及 $v_m + 0.1v_m$ 的分子在总分子中的所占分数。

$$\frac{dNv}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5} \exp\left[\frac{-m \cdot \frac{2kT}{m}}{2kT}\right] \cdot \frac{2kT}{m} \cdot \frac{1}{10} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \times 0.3679 \times \frac{1}{10} = 0.08.$$

10. 在 293 K 和 100 kPa 时, $\text{N}_2(\text{g})$ 分子的有效直径约为 0.3 nm, 试求

- (1) $\text{N}_2(\text{g})$ 分子的平均自由程;
- (2) 每一个分子与其他分子的碰撞频率;
- (3) 在 1.0 m^3 的体积内, 分子的互碰频率.

解: (1) $\text{N}_2(\text{g})$ 分子的平均自由程只有一个分子移动: $\bar{l} = \frac{v_0}{z}$, 若平均说来 $\bar{l} = \frac{v_0}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$

又因为理想气体方程式 $pV_m = RT$

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 0.024 \text{ m}^3$$

n 为单位体积内的分子个数

$$\frac{1}{0.024} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.47 \times 10^{25}$$

$$\bar{l} = \frac{0.707}{\pi d^2 n} = \frac{0.707}{3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times 2.47 \times 10^{25}} = 101.3 \text{ nm}.$$

$$(2) z' = \frac{v_0 \pi d^2 n}{t} = v_0 \pi d^2 n = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \pi d^2 n$$

$$z' = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{3.14 \times 28 \times 10^{-3} \times \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} \times 3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times 2.47 \times 10^{25} = 3.28 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

所以, 每一个分子与其他分子的碰撞频率为 $3.28 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

$$(3) \text{根据分子的互撞次数 } z = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{kT}{\pi M}}$$

$$z = 2 \times (2.47 \times 10^{25})^2 \times 3.14 \times (0.3 \times 10^{-9} \text{ nm})^2 \times \sqrt{\frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{3.14 \times 28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 5.74 \times 10^{34} \text{ s}^{-1}.$$

11. 在一个容积为 0.5 m^3 的钢瓶内, 放有 16 kg 温度为 500 K 的 $\text{CH}_4(\text{g})$, 试计算容器内的压力.

(1) 用理想气体状态方程;

(2) 由 van der Waals 方程. 已知 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的常数 $a = 0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$

$b = 0.427 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{CH}_4) = 16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

解: (1) 按理想气体方程

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{\frac{16 \text{ kg}}{16 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500 \text{ K}}{0.5} = 8314 \text{ Pa}.$$

(2) 按 van der Waals 方程

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500 \text{ K}}{(0.5 - 0.427 \times 10^{-4}) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2} = 8313.09 \text{ Pa}.$$

12. 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的临界温度、临界压力和临界摩尔体积分别为: $T_c = 304.3 \text{ K}$, $p_c = 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_{m,c} = 0.0957 \text{ dm}^3$, 试计算

(1) $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 van der Waals 常数 a, b 的值;

(2) 313 K 时, 在容积为 0.005 m^3 的容器内含有 $0.1 \text{ kg} \text{ CO}_2(\text{g})$, 用 van der Waals 方程计算气体的压力;

(3)在与(2)相同的条件下,用理想气体状态方程计算气体的压力.

$$\begin{aligned}\text{解: (1)} a &= \frac{27 \cdot R^2 T_c^2}{64 \cdot p_c} \\ &= \frac{27 \times (8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^2 \times (304.3 \text{ K})^2}{64 \times 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.366 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}b &= \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 304.3 \text{ K}}{8 \times 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ &= 42.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

(2)根据 van der Waals 方程

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

$$\begin{aligned}\text{则得 } p &= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \\ &= \frac{8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}}{\frac{0.005 \text{ m}^3}{\frac{0.1 \text{ kg}}{44 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}}} - \frac{0.366 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(2.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2} \\ &= 4.29 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{mol}^{-1} - 4.29 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1.13 \times 10^3 \text{ kPa}.\end{aligned}$$

(3)在与(2)相同的条件下,利用理想气体方程 $pV = nRT$

$$\begin{aligned}\text{则得, } p &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{\frac{0.1 \text{ kg}}{44 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}}{0.005 \text{ m}^3} \\ &= 1.18 \times 10^3 \text{ kPa}.\end{aligned}$$

13. 热膨胀系数的定义为: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, 试列式表示热膨胀系数与温度、体积的关系.

(1)设气体为理想气体;

(2)设气体为 van der Waals 气体.

解:(1)假设全体为理想气体,则根据理想气体方程

$$pV = nRT \quad \text{写成} \quad V = \frac{nRT}{p}$$

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

$$\therefore \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

则此时热膨胀系数与温度的倒数成正比.

(2)设气体为 van der Waals 气体,则将 van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{写成}$$

$$T = \frac{p}{R} V_m + \frac{a}{RV_m} - \frac{pb}{R} - \frac{ab}{RV_m^2}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V_m} \right)_p = \frac{p}{R} - \frac{a}{RV_m^2} + \frac{2ab}{RV_m^3}$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V_m} \right)_p} = \frac{RV_m^3}{pV_m^3 - aV_m + 2ab}$$