

● 高校经典教材配套辅导系列

物 理 化 学

习 题 精 解

魏明坤 主编

涵盖课程重点

精炼方法技巧

精解课后习题



西南交通大学出版社

[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

高校经典教材配套辅导系列

物理化学习题精解

主编 魏明坤

编委 李全华 李 曦 王 苹

王雪 ~~李~~ 董学 ~~李~~ 杨玉芹

西南交通大学出版社

·成 都·

.....
图书在版编目(CIP)数据

物理化学习题精解/魏明坤主编. —成都:西南交通大学出版社, 2004. 11

ISBN 7-81057-994-0

I. 物… II. 魏… III. 物理化学 - 高等学校 - 解
题 IV. O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 101194 号
.....

物理化学习题精解

主编 魏明坤

责任编辑 陈关刘

封面设计 众美

西南交通大学出版社出版发行

(成都二环路北一段111号) 邮政编码:610031 发行部电话:87600564)

<http://press.swjtu.edu.cn>

E-mail: cbsxx@swjtu.edu.cn

华中师范大学印刷厂印刷

*

开本:787mm×960mm 1/16 印张:22.25

字数:393千字 印数:1-6400册

2004年11月第1版 2004年11月第1次印刷

ISBN 7-81057-994-0/O·085

定价:26.80元

版权所有,盗版必究,举报电话:(028)87600562

前 言

天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版,高等教育出版社,2001年出版),目前在国内高校中许多工科类专业使用,我校十多个专业均使用该教材。天津大学还编有和该教材配套的《物理化学解题指南》,为学生学习带来了不少方便。然而,我们在教学实践中体会到,由于目前我国的高等教育正在从精英教育向大众教育转变,教学方法也应做一定调整,在教学时数有限的条件下,希望把物理化学的基本内容尽量全面地介绍给学生,还需要多方面的努力。

我们在使用教材的过程中,体会到对部分学生而言,需要把物理化学中的基本公式和考试要点进一步明确地指出来,需要一本完整全面的解答书,为此我们编写了这本习题精解。

本书每章由四部分组成:一是基本内容。这是为了学生复习解题方便;二是重要公式。列出重要公式是为了使学生明确在众多物理化学公式中哪些是最基本的、最重要的,这些公式一般需要记忆下来。但应注意重要是相对的,不要简单理解成把重要公式背下来,其他公式不看;三是考试命题要点。让学生对命题思想和试题重点有所了解,更好地有针对性复习,虽有应试教育之嫌,但若能对学生的复习效率有所帮助,特别是学习有一定困难的学生,若能提高考试成绩,还是有益的。要注意的是考试要点指的是考试命题频次较高的内容,而不是全部考题都和要点相对应,特别是不同院校、不同专业各自的特点不同,考试内容会有一定差别,希望学生使用时注意;四是习题解答。为了使学生学习方便,我们对这套书的全部习题做了解答。使用时要明确,许多习题有多种解法,这里由于篇幅所限,绝大多数习题只列了一种解法供解题参考,学生可以举一反三。原书《物理化学解题指南》中已有的解答,我们对部分题做了修改。

本书的绘图工作由研究生刘利君完成。

由于编者水平所限,难免存在错误和疏漏,敬请同行和读者指正。

编 者

于武汉理工大学

2004年8月

目 录

第一章 气体的 pVT 关系及其应用	(1)
基本内容	(1)
重要公式	(3)
考试命题要点	(3)
习题解答	(3)
第二章 热力学第一定律	(15)
基本内容	(15)
重要公式	(21)
考试命题要点	(22)
习题解答	(23)
第三章 热力学第二定律	(57)
基本内容	(57)
重要公式	(63)
考试命题要点	(64)
习题解答	(64)
第四章 多组分系统热力学	(107)
基本内容	(107)
重要公式	(113)
考试命题要点	(113)
习题解答	(113)
第五章 化学平衡	(130)
基本内容	(130)
重要公式	(132)
考试命题要点	(132)
习题解答	(132)
第六章 相平衡	(160)
基本内容	(160)
重要公式	(161)

考试命题要点	(161)
习题解答	(162)
第七章 电化学	(188)
基本内容	(188)
重要公式	(191)
考试命题要点	(191)
习题解答	(192)
第八章 量子力学基础	(223)
基本内容	(223)
重要公式	(226)
考试命题要点	(227)
习题解答	(227)
第九章 统计热力学初步	(231)
基本内容	(231)
重要公式	(235)
考试命题要点	(235)
习题解答	(236)
第十章 界面现象	(251)
基本内容	(251)
重要公式	(255)
考试命题要点	(256)
习题解答	(256)
第十一章 化学动力学	(273)
基本内容	(273)
重要公式	(279)
考试命题要点	(279)
习题解答	(280)
第十二章 胶体化学	(338)
基本内容	(338)
重要公式	(341)
考试命题要点	(341)
习题解答	(341)

第一章 气体的 pVT 关系及其应用

一、基本内容

1. 理想气体和理想气体状态方程

(1) 理想气体

凡在任何温度、压力下均服从 $pV = nRT$ 的气体称为理想气体。

理想气体具有两个特征：

- ① 分子本身不占有体积；
- ② 分子间无相互作用力。

(2) 理想气体状态方程

$$pV = nRT, \quad pV_m = RT$$

理想气体状态方程适用于理想气体和低压条件下的实际气体。

2. 道尔顿分压定律和阿马格分体积定律

(1) 分压力

分压力定义为：在总压力为 p 的混合气体中，任一组分 B 的分压力 p_B 等于它的物质的量分数 y_B 与混合气体中压力 p 之积。

即
$$p_B = y_B p, \quad \sum_B p_B = p$$

此两式适用于理想气体混合物和非理想气体混合物。

对于理想气体有
$$p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

(2) 道尔顿定律

道尔顿定律：混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体的 T, V 条件下所产生压力的总和。

即
$$p = \left(\sum_B n_B \right) RT / V$$

此定律适用于混合理想气体和低压混合气体。

(3) 分体积

分体积 V_B 是所含 n_B 的 B 单独存在于混合气体的 T, p 条件下占有的体积。

$$V_B = n_B (RT/p), \quad V_B = y_B V$$

上两式适用于理想气体和低压条件下的混合气体。

(4) 阿马格定律

阿马格定律:混合气体各组分的分体积之和与总体积相等,即

$$\sum_{\text{B}} V_{\text{B}} = V, \quad V = \left(\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \right) RT/p$$

3. 实际气体的 pVT 性质(1) 实际气体的 pVT 性质

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

理想气体状态方程与实际气体状态方程有偏差,偏差值为修正因子,称压缩因子 Z 。

(2) 范德华方程与维里方程

① 范德华方程

气体物质的量为 1mol 的范德华方程: $\left(p + \frac{a}{V_{\text{m}}^2} \right) (V_{\text{m}} - b) = RT$

· 范氏方程只适用中压范围;

· 当 $p \rightarrow 0$ 时,范氏方程可还原为理想气体方程。

② 维里方程

$$pV = A' + B' \left(\frac{1}{V} \right) + C' \left(\frac{1}{V^2} \right) + \dots = A + Bp + Cp^2 + \dots$$

4. 实际气体的液化与临界性质

(1) 饱和蒸气压与沸点

在一定温度下,当液(或固)体与其蒸气达成液(或固)、气两相平衡时,此时气相的压力则称为该液(或固)体在该温度下的饱和蒸气压,简称蒸气压。

沸点:当液体饱和蒸气压与外压相等时,液体沸腾,此时相应的温度称为液体的沸点。

正常沸点:101.325 kPa 外压下的沸点。

(2) 实际气体的液化

气体加压可液化所允许的最高温度称为临界温度,以 T_{c} 表示;

气体在临界温度时发生液化所需的最小压力称为临界压力,以 p_{c} 表示;

物质在临界温度、临界压力下的摩尔体积成为临界摩尔体积,以 $V_{\text{m,c}}$ 表示。

T_{c} 、 p_{c} 、 $V_{\text{m,c}}$ 称为物质的临界参数。它是物质固有的一种特性参数。物质处在临界温度、临界压力下的状态称为临界状态。

5. 对比参数、对应状态原理

(1) 对比参数

$$\frac{p}{p_{\text{c}}} = p_r, \quad \frac{V_{\text{m}}}{V_{\text{m,c}}} = V_r, \quad \frac{T}{T_{\text{c}}} = T_r$$

p_r, T_r, V_r : 分别称对比压力、对比温度、对比体积, 又统称为气体的对比参数。

对比参数反映了气体所处状态偏离临界点的倍数。

(2) 对应状态原理: 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。

具有相同对比参数的气体称为处于相同的对应状态。

二、重要公式

$$1. pV = nRT \quad pV_m = RT$$

$$2. p_B = y_B p \quad \sum_B = p_B = p$$

$$3. \sum_B V_B = V \quad V = \left(\sum_B n_B \right) RT/p$$

$$4. \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

$$5. pV = ZnRT$$

三、考试命题要点

1. 理想气体模型、理想气体状态方程。
2. 分压力和分体积计算。
3. 范德华方程的计算。
4. 临界参数的意义。
5. 用压缩因子 Z 求实际气体的 p, V, T 。

四、习题解答

1.1 物质的体膨胀系数 α_V 及等温压缩率 κ_T 的定义如下

$$\alpha_V = (\partial V / \partial T)_p / V; \kappa_T = -(\partial V / \partial p)_T / V$$

试导出理想气体的 α_V, κ_T 与压力、温度的关系。

解: 理想气体的 $V = nRT/p$,

上式分别在恒压下对 T 微分和恒温下对 p 微分可得

$$(\partial V / \partial T)_p = nR/p$$

$$(\partial V / \partial p)_T = -nR/p^2$$

对于理想气体

$$\begin{aligned}\alpha_V &= (\partial V / \partial T)_p / V \\ &= nR / (pV) = 1/T = T^{-1} \\ \kappa_T &= -(\partial V / \partial p)_T / V \\ &= nRT / (p^2 V) = 1/p = p^{-1}\end{aligned}$$

1.2 气柜内贮有 121.6 kPa、27°C 的氯化烯(C₂H₃Cl) 气体 300 m³, 若以每小时 90 kg 的流量输往使用车间, 试问贮存的气体可用多少小时?

解: 本题未指明车间所需气体的最低压力, 故假设气柜中所贮存的气体可全部送往使用车间(但实际上这是不可能的)。

气柜内所存气体总的物质的量

$$\begin{aligned}n &= pV / RT \\ &= 121.6 \times 10^3 \text{ Pa} \times 300 \text{ m}^3 / (8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300.15 \text{ K}) \\ &= 1.4618 \times 10^4 \text{ mol} \\ M(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) &= 62.499 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

流量

$$\omega = 90 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

使用的时间

$$\begin{aligned}t &= nM / \omega \\ &= 14617.7 \text{ mol} \times 62.499 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} / 90 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ &= 101.5 \text{ h}\end{aligned}$$

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: 设甲烷气体的密度为 ρ , $M_{\text{CH}_4} = 16.043$,

$$\begin{aligned}pV &= nRT = \frac{m}{M}RT \\ \rho &= \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{101.325 \text{ kPa} \times 16.043 \text{ g}}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}} = 0.7157 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}\end{aligned}$$

1.4 一抽成真空的球形容器, 质量为 25.000 0 g。充以 4°C 的水之后, 总质量为 125.000 0 g。若改为 25°C、13.33 kPa 的某碳氢化合物气体, 则总质量为 25.016 3 g。试估算该气体的摩尔质量。水的密度按 1 g·cm⁻³ 计算。

解: 4°C 时水密度 $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

球形容器的体积

$$V = \frac{125.000\ 0\ \text{g} - 25.000\ 0\ \text{g}}{\rho} = 100\ \text{cm}^3 = 10^{-4}\ \text{m}^3$$

该碳氢化合物气体的摩尔质量

$$\begin{aligned} M &= \frac{mRT}{pV} = \frac{(25.016\ 3 - 25.000\ 0) \times 8.314\ 5 \times 298.15}{0.133\ 3 \times 10^5 \times 10^{-4}}\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 30.31\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

解:

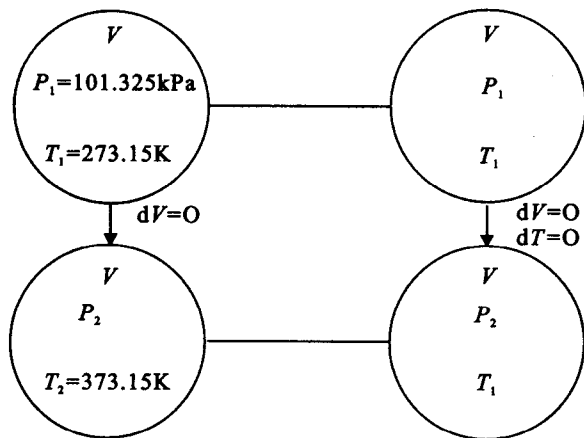


图 1.5

将其中一个泡加热之后, 另一个泡虽保持恒温, 但整个系统的压力皆上升为 p_2 。被加热的那个泡中空气的物质的量减少, 但整个系统内空气的物质的量为定值, 故

$$n = 2p_1V/(RT_1) = p_2V/(RT_1) + p_2V/(RT_2)$$

由上式可得末态系统的压力

$$\begin{aligned} p_2 &= 2p_1T_2/(T_1 + T_2) \\ &= 2 \times 101.325\ \text{kPa} \times 373.15\ \text{K}/(273.15 + 373.15)\ \text{K} \\ &= 117.003\ \text{kPa} \end{aligned}$$

1.6 0°C 时氯甲烷(CH₃Cl) 气体的密度 ρ 随压力的变化如下表所示。试作 $\frac{\rho}{p} - p$ 图, 试用外推法求 CH₃Cl 的相对分子量。

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.307 4	1.526 3	1.140 1	0.757 13	0.566 60

解: 对于理想气体

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

所以

$$RT\rho/p = M$$

对于真实气体, 在一定温度下, 压力愈低其行为愈接近理想气体, 只有当压力趋近于零时上述关系才成立, 可表示为

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

0°C 时不同压力下的 ρ/p 列表如下。

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho p^{-1}/(10^{-3} \text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1})$	22.772	22.595	22.504	22.417	22.368

以 $\rho p^{-1}/(10^{-3} \text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1})$ 对 p/kPa 作图, 可得一直线, 如图 1.6 所示。

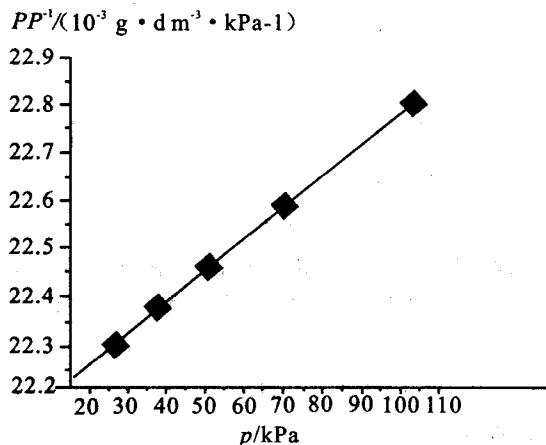


图 1.6

由图可得当 p 为零时

$$\lim_{p \rightarrow 0} \{ \rho p^{-1}/(10^{-3} \text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}) \} = \text{截距} = 22.237$$

即当 p 趋于零时

$$\begin{aligned}\rho/p &= 22.237 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1} \\ &= 22.237 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}M &= RT\rho/p \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K} \times 22.237 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1} \\ &= 50.50 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

故 CH_3Cl 的相对分子量

$$M_r = 10^3 M \text{ kg}^{-1} \cdot \text{mol} = 50.50$$

说明: M_r 的准确值为 50.488。此题也可根据式

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

以 p/ρ 对 p 作图来求 M 。但不能用 ρ 对 p 作图, 这是因为当 p 趋于零时, V 趋于无限大, ρ 则趋于零。在数学上无法处理。

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。

解: 设该混合气体的平均摩尔质量为 \bar{M} 。根据理想气体的状态方程, 可得

$$\begin{aligned}\bar{M} &= \frac{mRT}{pV} = \frac{0.3897 \times 8.314 \times 293.15}{101.325 \times 10^3 \times 200 \times 10^{-6} \text{ g}} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 46.87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$M_{\text{Z}} = 30.069, M_{\text{T}} = 58.123$$

设该气体混合物中乙烷和丁烷的摩尔分数分别为 y_{Z} 和 y_{T} 。

$$\bar{M} = M_{\text{Z}} y_{\text{Z}} + M_{\text{T}} y_{\text{T}}$$

$$y_{\text{Z}} + y_{\text{T}} = 1$$

$$y_{\text{Z}} = \frac{M_{\text{T}} - \bar{M}}{M_{\text{T}} - M_{\text{Z}}} = \frac{58.123 - 46.87}{58.123 - 30.069} = 0.4011,$$

$$p_{\text{Z}} = p y_{\text{Z}} = 0.4011 \times 101.325 \text{ kPa} = 40.63 \text{ kPa}$$

$$y_{\text{T}} = 1 - y_{\text{Z}} = 1 - 0.4011 = 0.5989,$$

$$p_{\text{T}} = p y_{\text{T}} = 0.5989 \times 101.325 \text{ kPa} = 60.69 \text{ kPa}$$

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。

证明: 因为混合气体中各种气体的摩尔分数之和 $\sum_{\text{B}} y_{\text{B}} = 1$, 所以各种气体

的分压之和即等于总压: $p = \sum_B p_B$

又因为对于理想气体混合物 $pV = (\sum_B n_B)RT$ (1)

将 $y_B = n_B / \sum_B n_B$ 和 $p_B = y_B p$ 代入(1)有

$$p_B = n_B RT / V$$

即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。

1.9 如图 1.9 所示,一带隔板的容器中,两侧分别有同温同压的氢气与氮气,二者均可视为理想气体。

H_2	3dm^3	N_2	1dm^3
p	T	p	T

图 1.9

(1) 保持容器内温度恒定时抽去隔板,且隔板本身的体积可忽略不计,试求两种气体混合后的压力;

(2) 隔板抽去前后, H_2 和 N_2 的摩尔体积是否相同?

(3) 隔板抽去后,混合气体中 H_2 和 N_2 的分压力之比以及它们的分体积各为若干?

解: (1) 抽去隔板后系统的压力不变;

(2) 隔板抽去前后, H_2 和 N_2 的摩尔体积相同;

(3) 由题给条件可知,抽去隔板后物系的 T 、 p 皆不会发生变化。根据分体积的定义可知

$$V_{H_2} = 3\text{dm}^3, \quad V_{N_2} = 1\text{dm}^3$$

对于在一定温度和总压下的理想气体混合物

$$p_{H_2} : p_{N_2} = V_{H_2} : V_{N_2} = 3 : 1$$

1.10 氯乙烯、氯化氢及乙烯构成的混合气体,各组分的摩尔分数分别为 0.89、0.09 及 0.02。于恒定压力 101.325 kPa 下,用水吸收掉其中的氯化氢气体,所得的混合气体中增加了分压力为 2.670 kPa 的水蒸气。试求洗涤后混合气体中 C_2H_3Cl 和 C_2H_4 的分压力。

解: 以 A、B 和 D 分别代表氯乙烯、乙烯和水蒸气。洗涤后总压力 $p = 101.325\text{kPa}$, 水蒸气的分压 $p_D = 2.670\text{kPa}$ 。

$$n_A/(n_A + n_B) = 0.89/(0.89 + 0.02) = 0.89/0.91$$

$$p_A + p_B = p - p_D = (101.325 - 2.670) \text{ kPa} = 98.655 \text{ kPa}$$

对于混合气体压力之比等于物质的量之比,故

$$\begin{aligned} p_A &= (p - p_D)n_A/(n_A + n_B) \\ &= 98.655 \text{ kPa} \times 0.89/0.91 \\ &= 96.487 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_B &= p - (p_A + p_D) \\ &= 101.325 \text{ kPa} - (96.487 + 2.670) \text{ kPa} \\ &= 2.168 \text{ kPa} \end{aligned}$$

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,采用同温度的纯氮进行置换。步骤如下:向釜内通氮气直到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。这种操作步骤共重复三次。求釜内最后排气至恢复常压时其中气体所含氧的摩尔分数,假设空气中氧、氮的摩尔分数之比为1:4。

解: 在一定 T, V 下,每次通入 $N_2(g)$ 的前后全釜内 $O_2(g)$ 的分压不变,每次排气的前后 $O_2(g)$ 的组成不变。设在置换前釜内原有空气的压力为 p_0 ,每次通入 $N_2(g)$ 之后,釜内混合气体的总压力 $p = 4p_0$,空气中 $y_0(O_2)$ 第一次置换后釜内 $O_2(g)$ 组成有分压

$$y_1(O_2) = y_0(O_2)p_0/p = 0.2p_0/4p_0 = 0.2/4$$

$$p_1(O_2) = y_1(O_2)p_0$$

第二次置换之后

$$\begin{aligned} y_2(O_2) &= p_1(O_2)/p = y_1(O_2)p_0/p = y_0(O_2)p_0^2/p^2 \\ &= y_0(O_2)(p_0/4p_0)^2 \\ &= 0.2/4^2 \end{aligned}$$

$$p_2(O_2) = y_2(O_2)p_0$$

第三次置换之后,釜内混合气体中氧气的摩尔分数

$$y_3(O_2) = y_0(O_2)(p_0/4p_0)^3 = 0.2 \times 1/4^3 = 3.125 \times 10^{-3}$$

1.12 CO_2 气体在 $40^\circ C$ 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 5066.3 kPa 的相对误差。

解: $CO_2(g)$ 的范德华常数 $a = 0.364 \text{ OPa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$

$$b = 0.4267 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\begin{aligned} p &= RT/(V_m - b) - a/V_m^2 \\ &= \{8.3145 \times 313.15 / (0.381 \times 10^{-3} - 0.4267 \times 10^{-4} - 0.3640) / (0.381 \times 10^{-3})\} \text{ Pa} \\ &= 5187.7 \text{ kPa} \end{aligned}$$

相对误差

$$\begin{aligned} E &= \frac{P_{\text{计算}} - P_{\text{实测}}}{P_{\text{实测}}} \times 100\% \\ &= \frac{5187.7 - 5066.3}{5066.3} \times 100\% \\ &= 2.40\% \end{aligned}$$

$E > 0$, 说明在题给条件下的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 比范德华气体更易于被压缩。

1.13 今有 0°C 、 405.30 kPa 的 $\text{N}_2(\text{g})$, 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 $70.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 按理想气体状态方程计算

$$\begin{aligned} V_m &= RT/p = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K} / 40530 \times 10^3 \text{ Pa} \\ &= 5.6035 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 56.034 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

按范德华方程计算

$\text{N}_2(\text{g})$ 的范德华常数

$$\begin{aligned} a &= 0.1408 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}; \\ b &= 3.913 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

可将 $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$ 改写成下式

$$pV_m^3 - (bp + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0$$

将已知数据代入上式可得

$$4.053 \times 10^7 (V_m/\text{m}^3)^3 - 3857.045 (V_m/\text{m}^3)^2 + 0.1408 (V_m/\text{m}^3) - 5.509 \times 10^{-6} = 0$$

采用牛顿法解此方程, 令上式等于 $f(V_m)$

$$f(V_m) = 12.159 \times 10^7 (V_m/\text{m}^3)^2 - 7714.09 (V_m/\text{m}^3) + 0.1408$$

设初始值 $V_{m,0} = 7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} V_{m,1} &= V_{m,0} - \frac{f(V_{m,0})}{f'(V_{m,0})} \\ &= \left(7.03 \times 10^{-5} - \frac{-5.9 \times 10^{-7}}{0.73629} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$= 7.1101 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

经 5 次迭代可以算得

$$\begin{aligned} V_m &= 73.077 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 73.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

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

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

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

解：范德华常数 b 的数值很小, $b \ll V_m$, 且 b, V_m 皆为正值, 所以 $-1 < b/V_m < 1$ 成立, 将式(1)中的 $1/(1 - b/V_m)$ 按幂级数的形式展开, 并略去三次方及其以后的各项可得

$$1/(1 - b/V_m) = 1 + (b/V_m) + (b/V_m)^2 + \dots$$

将上式代入题给方程式(1)得

$$\begin{aligned} p &= (RT/V_m) \{1 + (b/V_m) + (b/V_m)^2 + \dots\} - a/V_m^2 \\ pV_m &= RT \{1 + (b - a/RT)V_m + b^2/V_m^2 + \dots\} \end{aligned} \quad (2)$$

维里方程

$$pV_m = RT \{1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + \dots\} \quad (3)$$

上述式(2)和式(3)相比较, 根据恒等式中各变量对应系数相等的原则, 即可证明范德华气体中的第二维里系数

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

1.15 试由波意耳温度 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。

证明：当 $T = T_B$ 时任一真实气体有

$$\lim_{p \rightarrow 0} \{\partial(pV_m)/\partial p\}_{T_B} = 0$$

范德华方程可表示为

$$pV_m = RTV_m/(V_m - b) - a/V_m$$

上式在 $T = T_B$ 下对 p 微分可得