

物理化学

解题指导

Wuli Huaxue Jieti Zhidao

于春玲 主编



大连理工大学出版社

物理化学解题指导

于春玲 主 编

王 岩 戴洪义 副主编

大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学解题指导 / 于春玲主编. — 大连 : 大连理工大学出版社, 2011. 12

ISBN 978-7-5611-6574-4

I. ①物… II. ①于… III. ①物理化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 209154 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail: dulp@dulp.cn URL: <http://www.dulp.cn>

大连力佳印务有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:18 字数:485 千字
2011 年 12 月第 1 版 2011 年 12 月第 1 次印刷

责任编辑:汪会武 封面设计:波朗 责任校对:杨柏林

ISBN 978-7-5611-6574-4

定 价:31.00 元

前 言

物理化学是化学及相关专业的一门重要基础课程。该课程理论性强,内容较抽象,公式繁多且应用条件严格,是较难深入理解和掌握的一门课程。为帮助学生准确深入理解教材中的基本概念、基本原理,掌握各章的重要公式,运用物理化学基本原理分析解决实际问题,本书配合天津大学物理化学教研室编写的《物理化学(第五版)》教材及授课时所采用的教学课件,并参考相关的理科、工科物理化学教材及习题解答相关书籍编写而成(限于课程的学时和该书的篇幅,量子力学基础章节略)。

本书共十一章,并附综合测试题及参考答案,每章分设重点、难点及综合练习题。其中重点、难点部分,能够帮助学生归纳总结,巩固基础概念和基本理论。综合练习题部分包括选择题、填空题、例题及部分习题解答,内容由浅入深,启发性强,能够帮助学生掌握解题的技巧,提高解题的能力。本书主要作为大连工业大学学生的同步练习、课后复习及考研辅导资料,也可作为其他工院校化工及相关专业学生的综合复习参考用书。

本书由大连工业大学物理化学教研组的教师编写,具体分工如下:第一、二章由王岩编写,第三、八章由戴洪义编写,第四、五、九、十一章由于春玲编写,第六章由尹宇新编写,第七章由赵君编写,第十章由邵国林编写。

由于编者水平有限,书中难免会出现疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正,以便进一步修改和完善。

编 者

2011年10月

目 录

第一章 气体的 pVT 关系	1
第二章 热力学第一定律	11
第三章 热力学第二定律	40
第四章 多组分系统热力学	80
第五章 化学平衡	94
第六章 相平衡	120
第七章 电化学	147
第八章 统计热力学初步	180
第九章 界面现象	190
第十章 化学动力学	204
第十一章 胶体化学	244
综合测试题及参考答案	253

第一章 气体的 pVT 关系

本章的主要内容是描述气体物质的 pVT 关系的特征及其应用。

基本要求:掌握理想气体状态方程、范德华气体状态方程等之间的关系,理解各种模型假设思想,掌握适用于理想气体混合物的两个定律(道尔顿分压定律和阿马加分体积定律),了解真实气体的液化和临界性质、压缩因子与对应状态原理、维里方程。

一、重点

1. 理想气体状态方程及微观模型的基本特征

理想气体状态方程为

$$pV=nRT \quad \text{或} \quad pV_m=RT$$

理想气体微观模型的两个基本特征:分子之间没有相互作用力;分子本身不占有体积。

2. 理想气体混合物的两个定律

(1) 道尔顿分压定律

分压力 p_B :混合气体中任意组分 B 对总压力的贡献。定义式为

$$p_B = y_B p$$

式中, p_B 为 B 的分压力, p 为总压力, y_B 为混合气体中任意组分 B 的物质的量分数。

道尔顿分压定律:理想气体混合物的总压力等于各组分单独存在于混合气体的温度 T 、体积 V 条件下所产生压力 p_B 的总和。即

$$p = \sum_B p_B$$

其中

$$p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

(2) 阿马加分体积定律

分体积 V_B^* :混合气体中组分 B 单独存在,并与混合气体的温度 T 及总压 p 相同时所具有的体积。

阿马加分体积定律:理想气体混合物的体积 V 等于各组分气体 B 的分体积 V_B^* 之和。即

$$V = \sum_B V_B^*$$

其中

$$V_B^* = \frac{n_B RT}{p}$$

说明:①根据以上两个重要定律可推知,理想气体混合物中任意组分 B 的分压与总压之比等于分体积与总体积之比,也等于该组分的物质的量分数 y_B 及体积分数 φ_B 。即

$$y_B = \frac{n_B}{n} = \frac{V_B^*}{V} = \frac{p_B}{p} = \varphi_B$$

②严格讲,两个定律均只适用于理想气体混合物,不过对于低压真实气体也近似适用。

3. 混合物的平均摩尔质量 \bar{M}_{mix}

定义式为

$$\bar{M}_{\text{mix}} = \frac{\sum m_B}{\sum n_B} = \frac{m}{n}$$

因 $m_B = n_B M_B$, 则

$$\bar{M}_{\text{mix}} = \sum_B y_B M_B$$

二、难点

1. 真实气体的液化及临界性质

(1) 气体的液化

真实气体与理想气体不同,它在一定条件下可以被液化。

临界温度 T_c 为使气体能够液化的最高温度。临界温度所对应的饱和蒸气压称为临界压力,以 p_c 表示。对应的摩尔体积为临界摩尔体积,以 $V_{m,c}$ 表示。 T_c 、 p_c 、 $V_{m,c}$ 统称为临界参数,所对应的状态为临界状态。

在 p - V_m 图中, p_c 、 $V_{m,c}$ 、 T_c 对应的点称为临界点,具有以下性质

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0$$

(2) 临界性质

真实气体在临界温度、临界压力下,液相的摩尔体积与气相的摩尔体积相等,液相与气相的相界面消失,汽化热为零。

2. 真实气体状态方程

(1) 范德华气体状态方程

在理想气体模型基础上进行压力和体积两项校正,即

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

a 、 b 为范德华常数,均与气体的性质有关,与温度无关。压力修正项 a/V_m^2 称为内压力。该式一般适用于压力不超过几个兆帕的中压气体。

(2) 压缩因子与对应状态原理

① 压缩因子 Z 的修正方程

该修正方程在许多的真实气体状态方程中是最直接、最准确、形式最简单及适用的压力范围最广的,它是在理想气体状态方程基础上用压缩因子 Z 进行修正,即

$$pV_m = ZRT$$

压缩因子 Z 的定义式为

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

说明:与理想气体状态方程比较可得, $Z = V_m(\text{真实})/V_m(\text{理想})$ 。对于理想气体, $Z = 1$;如果

$Z < 1$, 表示真实气体的摩尔体积比相同条件下的理想气体的摩尔体积小, 即真实气体比理想气体易于压缩; 反之, 如果 $Z > 1$, 则表示真实气体比理想气体难于压缩。

②对应状态原理

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

式中 p_r 为对比压力, V_r 为对比体积, T_r 为对比温度, 它们统称为对比参数。代入 Z 的定义式, 得

$$Z = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} = Z_c \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} = f(p_r, T_r)$$

利用该式, 可绘制出压缩因子图。

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。据此可通过压缩因子图得到某真实气体的 pVT 关系。

(3)维里方程

将压缩因子 Z 对压力或体积进行级数展开, 即为维里方程

$$pV_m = (1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots)RT$$

或

$$pV_m = \left(1 + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} + \frac{D'}{V_m^3} + \dots\right)RT$$

其中

$$Z(p, T) = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots, Z(V_m, T) = 1 + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} + \frac{D'}{V_m^3} + \dots$$

B, C, D, \dots 与 B', C', D', \dots 分别称为第二、第三、第四……维里系数, 均与气体的性质和温度有关。

真实气体状态方程中最常见的有范德华气体状态方程、压缩因子法和维里方程。一般在 100 MPa 以内用范德华气体状态方程计算, 100 MPa 以上的真实气体采用压缩因子法计算。

综合练习题

一、选择题

1-1 下列条件下的真实气体中, 最接近理想气体行为的是_____。

- A. 高温高压 B. 高温低压 C. 低温低压 D. 低温高压

1-2 2.0 mol 理想气体在 25°C 和压强为 96.6 kPa 时所占的体积为_____ m³。

- A. 0.051 B. 0.64 C. 51.3 D. 6.41×10^2

1-3 在 298.15 K、400 kPa 下, 物质的量分数 $y_B = 0.4$ 的 5 mol A、B 理想气体混合物, 其中 A 气体的分压 $p_A =$ _____。

- A. 160 kPa B. 200 kPa C. 240 kPa D. 300 kPa

1-4 在恒定温度下, 向一个容积为 2 dm³ 的抽空容器中, 依次充入初始状态为 100 kPa、2 dm³ 的气体 A 和 200 kPa、1 dm³ 的气体 B。若两种气体均可视为理想气体, 则容器中混合气体的压力为_____ kPa。

- A. 100 B. 150 C. 200 D. 300

1-5 对于混合理想气体, 组分 B 的物质的量 n_B 应为_____。

- A. $n_B = \frac{p_B V_{\text{总}}}{RT}$ B. $n_B = \frac{p_B V_B}{RT}$ C. $n_B = \frac{p_{\text{总}} V_B}{RT}$ D. $n_B = \frac{p_B V_B}{RT}$

1-6 下列对物质临界点性质的描述,错误的是_____。

- A. 液相与气相的摩尔体积相等
B. 液相与气相的相界面消失
C. 汽化热为零
D. 气、液、固三相共存

1-7 物质临界点的性质_____。

- A. 与外界温度有关
B. 与外界压力有关
C. 与外界物质的性质有关
D. 是物质本身的特性

1-8 有关超临界流体,下列说法最准确的是_____。

- A. 温度高于临界温度的流体
B. 压力高于临界压力的流体
C. 温度稍高于临界温度、压力稍高于临界压力的流体
D. 温度等于临界温度、压力等于临界压力的流体

1-9 CO_2 空钢瓶在工厂车间充气时(车间温度 15°C)会发现,当充气压力表达达到一定数值后就不再升高,而钢瓶的总重量却还在增加,其原因是_____。

- A. 钢瓶容积增加
B. 钢瓶中出现干冰
C. 钢瓶中出现液态 CO_2
D. B+C

上述现象在炎热的夏季(室温高于 CO_2 的临界温度 31°C)_____。

- A. 也会出现
B. 不会出现
C. 不一定出现
D. 视车间内大气压而定

1-10 n mol 真实气体的范德华气体状态方程式 $\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ 中的常数 a 和 b 的取值_____。

- A. 都大于零
B. 都小于零
C. a 小于零
D. b 小于零

1-11 当用压缩因子 $Z = \frac{pV_m}{RT}$ 来讨论真实气体时,若 $Z < 1$,则表示该气体_____。

- A. 比理想气体容易压缩
B. 比理想气体不容易压缩
C. 易于液化
D. 不易液化

1-12 两种理想气体,如果它们的分子平均平动能相同,而它们的密度不同,则它们的压力_____。

- A. 相同
B. 不相同
C. 不一定相同
D. 不能确定

选择题答案

- 1-1 B 1-2 A 1-3 C 1-4 C 1-5 B 1-6 D
1-7 D 1-8 C 1-9 C, B 1-10 A 1-11 A 1-12 C

二、填空题

1-1 理想气体微观模型的两个基本假设包括:_____,_____。

1-2 理想气体在恒温条件下,摩尔体积随压力的变化率 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T =$ _____。

1-3 高压混合气体分压 p_B 的定义式为 $p_B = y_B p$, 对该式求和则得 $p = \sum p_B =$
($\sum y_B$) p , 这与道尔顿分压定律在形式上一致,但二者在本质上有如下差别:_____。

1-4 纯物质 A 处于气-液两相平衡时,随着两相平衡温度 T 升高, A 液体的饱和蒸气压 p_A^*

将_____，这使得饱和蒸气的摩尔体积 $V_m(g)$ 变_____，同时液相摩尔体积 $V_m(l)$ 变_____。

1-5 范德华气体状态方程是对理想气体状态方程中的压力和体积进行修正后建立起来的。 n 摩尔真实气体的范德华气体状态方程式为_____。当升高温度，降低压力时，范德华参数中 a 将_____， b 将_____。

1-6 在 n, V, T 都为一定值的条件下，范德华气体的压力和理想气体的压力相比， $p(\text{范})$ _____ $p(\text{理})$ 。

1-7 在同温同压下，某真实气体的摩尔体积大于理想气体的摩尔体积，该真实气体的压缩因子 Z 必然_____ 1，这是因为_____。

1-8 A、B 两种气体的临界温度 $T_c(A) > T_c(B)$ ，临界压力 $p_c(A) < p_c(B)$ ，则在一般情况下气体_____更容易液化。同温同压下，气体_____的压缩因子更接近 1。

填空题答案

1-1 分子本身不占有体积，分子间无相互作用力。

1-2 $-\frac{RT}{p^2}$ 。

1-3 道尔顿分压定律是理想气体行为的必然结果，式中 p_B 是 B 气体在混合气体的 T, V 下单独存在时的压力。而高压混合气体任一组分 B 偏离理想气体行为， p_B 不等于真实气体在 T, V 下单独存在时的压力，而是按上述定义式人为规定的。

1-4 增大，小，大。

1-5 $(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$ ，减小，减小。

1-6 <

1-7 大于，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。

1-8 A, B

三、例题

【例 1-1】 今有 300 K、104.365 kPa 的湿烃(含水蒸气)类混合气体，其中水蒸气的分压力为 3.167 kPa。现欲得到 1 000 mol 除去水蒸气的干烃类混合气体，试求：

(1) 应从湿烃类混合气体中除去水蒸气的物质的量 $n(\text{H}_2\text{O})$ ；

(2) 所需湿烃类混合气体的初始体积 V 。

解 根据分压力公式 $p_B = y_B p$ ，所需湿烃类混合气体中水的摩尔分数 $y(\text{H}_2\text{O})$ 为

$$y(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + 1\,000} = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p}$$

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + 1\,000} = \frac{3.167}{104.365} = 0.030\,34$$

解得

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 31.29 \text{ mol}$$

将混合气体视为理想气体，则

$$p(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})RT/V$$

$$V = \frac{n(\text{H}_2\text{O})RT}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{31.29 \times 8.314 \times 300}{3.167 \times 10^3} \text{ m}^3 = 24.64 \text{ m}^3$$

【例 1-2】 某混合气体中仅含 CO_2 一种酸性组分。在常温常压下取样 100.00 cm^3 ，以 NaOH 溶液充分洗涤除去其中所含 CO_2 后，于同样温度压力下测得剩余气体的体积为 90.50 cm^3 。试求混合气体中 CO_2 的物质的量分数 $y(\text{CO}_2)$ 。

解 将常温常压下的混合气体看成理想气体。

根据题意可知，混合气体中除了 CO_2 以外的其他组分的分体积之和为 90.50 cm^3 ，则 CO_2 的分体积为

$$V_{\text{CO}_2}^* = (100.00 - 90.50) \text{ cm}^3 = 9.50 \text{ cm}^3$$

根据阿马加分体积定律，则

$$y(\text{CO}_2) = \frac{V_{\text{CO}_2}^*}{V_{\text{总}}^*} = \frac{9.50}{100.00} = 0.095$$

【例 1-3】 空气组成的体积分数分别为 N_2 :78%， O_2 :21%， Ar :1%，在 20°C 和 98.6 kPa 下，空气的密度为多少 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ？

解 系统内各种气体的相对分子质量分别为 $M(\text{N}_2) = 28$ ， $M(\text{O}_2) = 32$ ， $M(\text{Ar}) = 39.9$ ，且混合物的平均摩尔质量 $\bar{M}_{\text{mix}} = \sum_{\text{B}} y_{\text{B}} M_{\text{B}}$ ，因混合气体中组分 B 的体积分数 $\varphi_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{n_{\text{总}}} = y_{\text{B}}$ ，则

$$\bar{M}_{\text{mix}} = 78\% \times 28 + 21\% \times 32 + 1\% \times 39.9 = 28.96$$

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ ，则 $p = \frac{m}{MV} RT = \frac{\rho}{M} RT$

空气的密度为

$$\rho = \frac{p \bar{M}_{\text{mix}}}{RT} = \left(\frac{98.6 \times 10^3 \times 28.96}{8.314 \times 293.15} \right) \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} = 1.17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

【例 1-4】 若甲烷在 2533.1 kPa 、 203 K 条件下服从范德华气体状态方程，试求其摩尔体积。已知甲烷的范德华常数 $a = 0.2283 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 4.278 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 将范德华气体状态方程 $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$ 整理得：

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

将 a 、 b 与 T 、 p 一起代入上式得

$$V_m^3 - \left(4.278 \times 10^{-5} + \frac{8.314 \times 203}{2533.1 \times 10^3}\right)V_m^2 + \left(\frac{0.2283}{2533.1 \times 10^3}\right)V_m - \frac{0.2283 \times 4.278 \times 10^{-5}}{2533.1 \times 10^3} = 0$$

$$V_m^3 - 7.091 \times 10^{-4} V_m^2 + 9.013 \times 10^{-8} V_m - 3.856 \times 10^{-12} = 0$$

解得

$$V_m = 5.606 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

四、部分习题解答

1-1 物质的热膨胀系数 α_V 与压缩系数 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。

解 α_V 的物理意义：每单位体积的物质在恒压条件下，温度每升高 1°C 所引起系统体积 V

的增量,单位为 K^{-1} 。

κ_T 的物理意义:每单位体积的物质在恒温条件下,每增加单位压力所引起系统体积 V 增量的负值,单位为 Pa^{-1} 。

对于理想气体, $pV=nRT$, 得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

所以

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}; \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{V}{p}\right) = \frac{1}{p}$$

1-2 气柜内贮有 121.6 kPa、27°C 的氯乙烯 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) 气体 300 m^3 , 若以每小时 90 kg 的流量输往使用车间, 试问贮存的气体能用多少小时?

解 由于压力不高, 设气体为理想气体。

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{121.6 \times 10^3 \times 300}{8.314 \times (273.15 + 27)} \text{ mol} = 14\,618.6 \text{ mol}$$

$$t = \frac{nM}{90} = \frac{14\,618.6 \times (2 \times 12.01 + 3 \times 1.008 + 35.45) \times 10^{-3}}{90} \text{ h} = 10.15 \text{ h}$$

1-5 两个容积均为 V 的玻璃球泡之间用细管连接, 球泡内密封着标准状况下的空气。若将其中一个球泡加热到 100°C, 另一个球泡维持 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 设加热前, 连通的两球泡内气体的压力为 p_1 , 温度为 T_1 (0°C); 加热后, 两球泡内气体的压力仍相同, 均为 p_2 , 而温度分别为 T_2 (100°C) 和 T_1 (0°C), 如图 1-1 所示。

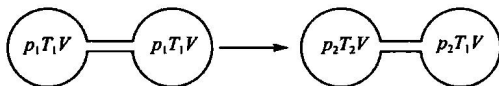


图 1-1

因加热前后系统内总的物质的量保持不变, 故:

$$n = 2 \times \frac{p_1 V}{RT_1} = \frac{p_2 V}{RT_1} + \frac{p_2 V}{RT_2}$$

$$p_2 = \frac{2p_1 T_2}{T_1 + T_2} = \frac{2 \times 101.325 \times 373.15}{273.15 + 373.15} \text{ kPa} = 117.0 \text{ kPa}$$

1-6 0°C 时氯甲烷 (CH_3Cl) 气体的密度 ρ 随压力的变化如下:

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

试作 $\frac{\rho}{p} - p$ 图, 用外推法求氯甲烷的相对分子质量。

解 对于理想气体:

因 $pV=nRT$, 则

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} = \frac{\rho RT}{M}$$

$$M = \frac{\rho RT}{p}$$

实际气体:

$$M = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{RT\rho}{p} \right)$$

首先,计算出不同 p 下的 $\frac{\rho}{p}$,列表如下:

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

用表中数据作 $\frac{\rho}{p} - p$ 图(图 1-2),可得一直线。

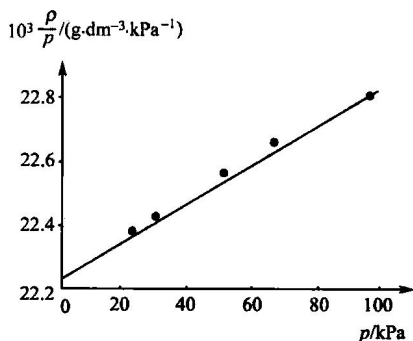


图 1-2

将直线外推到 $p=0$,取得截距=22.237。即当 $p \rightarrow 0$ 时的 $\frac{\rho}{p}$ 值为

$$\frac{\rho}{p} = 22.237 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1} = 22.237 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

则

$$\begin{aligned} M &= \lim_{p \rightarrow 0} \left(RT \cdot \frac{\rho}{p} \right) \\ &= 8.314 \times 273.15 \times 22.237 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 50.50 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 50.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1-8 如图 1-3 所示,在一个带隔板的容器中,两侧分别有相同温度、不同压力的 H_2 与 N_2 , $p(\text{H}_2)=20 \text{ kPa}$, $p(\text{N}_2)=10 \text{ kPa}$,二者均可视为理想气体。

$V(\text{H}_2)=3 \text{ dm}^3$	$V(\text{N}_2)=1 \text{ dm}^3$
$p(\text{H}_2), T$	$p(\text{N}_2), T$

图 1-3

(1)保持容器内温度恒定,抽出隔板,且隔板本身的体积可忽略不计,试计算两种气体混合后的压力;

(2)计算混合气体中 H_2 与 N_2 的分压力;

(3)计算混合气体中 H_2 与 N_2 的分体积。

解 混合前后保持不变的是 H_2 与 N_2 的物质的量

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)V(\text{H}_2)}{RT}, \quad n(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)V(\text{N}_2)}{RT}$$

(1)恒温混合后的压力

$$p = \frac{n(\text{总})RT}{V(\text{总})} = \frac{n(\text{H}_2)RT + n(\text{N}_2)RT}{V(\text{H}_2) + V(\text{N}_2)} = \frac{p(\text{H}_2)V(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)V(\text{N}_2)}{V(\text{H}_2) + V(\text{N}_2)}$$

$$= \left(\frac{20 \times 3 + 10 \times 1}{3 + 1} \right) \text{ kPa} = 17.5 \text{ kPa}$$

(2) 根据道尔顿分压定律, 混合后的分压力

$$\begin{aligned} p(\text{H}_2) &= y(\text{H}_2)p = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)}p = \frac{p(\text{H}_2)V(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)V(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)V(\text{N}_2)}p \\ &= \left(\frac{20 \times 3}{20 \times 3 + 10 \times 1} \times 17.5 \right) \text{ kPa} = 15.0 \text{ kPa} \end{aligned}$$

同理

$$\begin{aligned} p(\text{N}_2) &= y(\text{N}_2)p = \frac{p(\text{N}_2)V(\text{N}_2)}{p(\text{H}_2)V(\text{H}_2) + p(\text{N}_2)V(\text{N}_2)}p \\ &= \left(\frac{10 \times 1}{20 \times 3 + 10 \times 1} \times 17.5 \right) \text{ kPa} = 2.5 \text{ kPa} \end{aligned}$$

或

$$p(\text{N}_2) = p - p(\text{H}_2) = (17.5 - 15.0) \text{ kPa} = 2.5 \text{ kPa}$$

(3) 根据阿马加分体积定律, 混合后的分体积为

$$\begin{aligned} V_{(\text{H}_2)}^* &= y(\text{H}_2)V = \left(\frac{20 \times 3}{20 \times 3 + 10 \times 1} \times 4 \right) \text{ dm}^3 = 3.43 \text{ dm}^3 \\ V_{(\text{N}_2)}^* &= V - V_{(\text{H}_2)}^* = (4 - 3.43) \text{ dm}^3 = 0.57 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

1-9 氯乙烯、氯化氢及乙烯组成的混合气体中, 各组分的摩尔分数分别为 0.89、0.09 及 0.02。于恒定压力 101.325 kPa 下, 用水吸收掉其中的氯化氢, 所得混合气体中增加了分压力为 2.670 kPa 的水蒸气。试求洗涤后的混合气体中氯乙烯及乙烯的分压力。

解 洗涤后混合气体中氯乙烯及乙烯的分压力之和 p 为

$$p = p(\text{总}) - p(\text{H}_2\text{O}) = (101.325 - 2.670) \text{ kPa} = 98.655 \text{ kPa}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = y(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})p = \left(\frac{0.89}{0.89 + 0.02} \times 98.655 \right) \text{ kPa} = 96.487 \text{ kPa}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = y(\text{C}_2\text{H}_4)p = \left(\frac{0.02}{0.89 + 0.02} \times 98.655 \right) \text{ kPa} = 2.168 \text{ kPa}$$

1-13 一密闭刚性容器中充满了空气, 并有少量水存在。当容器于 300 K 条件下达到平衡时, 器内压力为 101.325 kPa。若将该容器移至 373.15 K 的沸水中, 试求容器中达到新的平衡时应有的压力。设容器中始终有水存在, 且可忽略水的体积的任何变化。已知 300 K 时水的饱和蒸气压为 3.567 kPa。

解 $T_1 = 300 \text{ K}$ 时, 系统中水的分压和空气的分压分别为

$$p_1(\text{H}_2\text{O}) = 3.567 \text{ kPa}$$

$$p_1(\text{空气}) = p_1 - p_1(\text{H}_2\text{O}) = (101.325 - 3.567) \text{ kPa} = 97.758 \text{ kPa}$$

$T_2 = 373.15 \text{ K}$ 时, 系统中水的分压为

$$p_2(\text{H}_2\text{O}) = 101.325 \text{ kPa}$$

因容器体积不变, 空气的分压为

$$p_2(\text{空气}) = \frac{p_1(\text{空气})T_2}{T_1} = \frac{97.758 \times 373.15}{300} \text{ kPa} = 121.595 \text{ kPa}$$

故在新的平衡下, 容器内总压为

$$p_2 = p_2(\text{H}_2\text{O}) + p_2(\text{空气}) = (101.325 + 121.595) \text{ kPa} = 222.92 \text{ kPa}$$

1-14 CO_2 气体在 40°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 $5\,066.3 \text{ kPa}$ 的相对误差。

解 查表可知, CO_2 的范德华常数为

$$a = 0.3658 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}; b = 4.29 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left\{ \frac{8.314 \times 313.15}{0.381 \times 10^{-3} - 4.29 \times 10^{-5}} - \frac{0.3658}{(0.381 \times 10^{-3})^2} \right\} = 5\,180.5 \text{ kPa}$$

$$\text{相对误差} = \frac{p(\text{计算}) - p(\text{实测})}{p(\text{实测})} \times 100\% = \frac{5\,180.5 - 5\,066.3}{5\,066.3} \times 100\% = 2.25\%$$

1-15 今有 0°C 、 $40\,530 \text{ kPa}$ 的 N_2 气体, 分别用理想气体状态方程及范德华气体状态方程计算其摩尔体积。实验值为 $70.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 用理想气体状态方程 $pV = nRT$ 计算, 摩尔体积 $V_m(\text{理})$ 为

$$V_m(\text{理}) = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 273.15}{40\,530 \times 10^3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 5.603 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 56.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

用真实气体的范德华气体状态方程 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ 计算, 查表, 可得 N_2 的范德华常数

$$a = 0.1408 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 3.915 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

摩尔体积 $V_m(\text{实})$ 为

$$V_m(\text{实}) = \frac{RT}{p + a/V_m^2} + b = \left(\frac{8.314 \times 273.15}{40\,530 \times 10^3 + 0.1408/V_m^2} + 3.915 \times 10^{-5} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

以实验值 $V_m = 7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 为初始值, 用逐步逼近法求解, 得: $V_{m,1} = 7.203 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $V_{m,2} = 7.291 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, \dots , 反复逼近 7 次, 可得: $V_m = 7.308 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 73.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。或以 $V_m(\text{理})$ 作初始值进行求算也可以。

第二章 热力学第一定律

本章是热力学的基本理论部分。核心内容是热力学第一定律,即能量守恒定律。

基本要求:掌握如下基本概念:系统与环境、广延性质或容量性质(加和性: V, U, H, S, A, G),强度性质(摩尔量、 T, p)、功 W 、热 Q 、热力学能 U 、焓 H 、热容(C_V, C_p)、状态与状态函数、平衡态、过程函数(Q, W)、可逆过程、标准态(纯态、 p^\ominus)、标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(B)$ 、标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(B)$ 等。掌握基希霍夫公式,了解真实气体节流膨胀过程。

重点掌握单纯 pVT 变化、相变化及化学变化过程中 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH 的计算。

一、重点

1. 基本关系式

体积功定义式

$$\delta W = -p_{\text{amb}} dV$$

式中, p_{amb} (或 $p_{\text{环}}$) 为环境的压力。

热力学第一定律数学表达式

$$\Delta U = Q + W \quad \text{或} \quad dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p_{\text{amb}} dV + \delta W'$$

说明:公式 $\Delta U = Q + W$, 适用于封闭系统的一切过程。规定系统吸热为正, 放热为负; 系统得到功为正, 对环境做功为负, W' 为非体积功。

焓的定义式

$$H = U + pV$$

2. 各种变化过程中 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH 的计算(非体积功 $W' = 0$)

(1) 单纯 pVT 变化过程

对于理想气体, U, H 只是温度的函数, 因此只要能确定始、末态的温度, $\Delta U, \Delta H$ 的计算均可采用如下公式计算:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT, \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

① 理想气体的恒温过程: $dT = 0$

$$\Delta U = \Delta H = 0; \quad Q = -W$$

其中, 恒温可逆过程:

$$W_{T,r} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

② 理想气体的恒容过程: $dV = 0$

$$W = 0; \quad \Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m} \Delta T;$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m} \Delta T$$

式中 $C_{V,m}$ 和 $C_{p,m}$ 分别为摩尔定容热容和摩尔定压热容。

解决此类问题的关键:确定始、末态的温度。

③ 理想气体的恒压和恒外压过程

a. 恒压过程: $p_{\text{始}} = p_{\text{环}} = p_{\text{终}} = \text{常数}$

$$W = -p\Delta V = -(p_2V_2 - p_1V_1) = -nR\Delta T; \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT = nC_{V,m}\Delta T;$$

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT = nC_{p,m}\Delta T \quad \text{或} \quad Q = \Delta U - W$$

b. 恒外压过程: $p_{\text{环}} = \text{常数}$

$$W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1); \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT = nC_{V,m}\Delta T;$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT = nC_{p,m}\Delta T; \quad Q = \Delta U - W$$

说明:和恒压过程不同的是: $W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) \neq -(p_2V_2 - p_1V_1) \neq -nR\Delta T, Q \neq \Delta H$ 。

c. 真空膨胀过程是特殊的恒外压过程: $p_{\text{环}} = 0, dT = 0$

$$W = 0; Q = \Delta U = 0; \Delta H = 0$$

④ 理想气体的绝热过程: $Q = 0$

$$W = \Delta U = nC_{V,m}\Delta T; \quad \Delta H = nC_{p,m}\Delta T$$

说明:上式为计算绝热过程 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH 的简便方法。解题关键是首先确定始、末态的温度。

⑤ 系统为凝聚态物质,状态函数通常近似认为只与温度有关,而与压力或体积无关。

$$\Delta V \approx 0; W \approx 0; \Delta U \approx \Delta H = nC_{p,m}\Delta T; Q = \Delta U - W$$

(2) 相变化过程

① 可逆相变

纯物质在恒定温度 T 及该温度的平衡压力(饱和蒸气压)下发生的相变化称为可逆相变。如水在 101.325 kPa 下, 0°C 时结冰或冰熔化, 100°C 时汽化或凝结等。

$$W = -p_{\text{amb}}\Delta V = -p\Delta V, \quad Q_p = \Delta H, \quad \Delta U = Q_p + W$$

由温度 T_1 下的摩尔相变焓计算另一温度 T_2 下的摩尔相变焓:

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

② 不可逆相变

对于不可逆相变过程 ΔH 的计算,首先要利用状态函数与途径无关的特点,根据题目所给的条件设计出另一可逆过程。

设计过程的原则:设计包括可逆相变在内的一系列的可逆变化过程,然后通过可逆相变与单纯 pVT 变化过程的焓变的加和来计算不可逆过程的焓变。

(3) 化学反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ (或反应焓 $\Delta_r H$) 的计算

① 由标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B})$ 计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B})$$

② 由标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{B})$ 计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(\text{B})$$