

物理化学

Physical Chemistry

绪论 *Intriduction*

01 物理化学的目的内容

0.1.1 物理化学的目的和内容

1. 什么叫物理化学

物理化学是应用物理学的原理和物理实验的方法来研究化合物的性质和化学反应一般规律的一门学科。

物理化学 — 从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手，从而探求化学变化中具有普遍性的基本规律。在实验方法上主要采用物理学中的方法。

2.物理化学研究的目的

目的 — 物理化学主要是为了解决生产实际和科学实验中向化学提出的理论问题，揭示化学变化的本质，更好地驾驭化学，使之成为生产实际服务。

3. 物理化学研究的内容

a) 化学反应的方向和限度



b) 化学反应的速度和机理



c) 物质的结构

物质的性质与其结构之间的关系问题

0.1.2 物理化学的研究方法

1. 宏观的方法

热力学→化学热力学

动力学→化学动力学

以众多质点组成的宏观系统作为研究对象，以三个经典热力学定律为基础，用一系列热力学函数及其变量，描述系统从始态到终态的宏观变化，而不涉及变化的细节。经典热力学方法只适用于平衡系统。

2. 微观的方法

量子力学→量子化学

用量子力学的基本方程（E.Schrodinger方程）求解组成系统的微观粒子之间的相互作用及其规律，从而指示物性与结构之间的关系。

3. 统计的方法

统计力学→统计热力学

用**概率规律**计算出系统内部大量质点微观运动的平均结果，从而解释宏观现象并能计算一些热力学的宏观性质。

0.1.3 近代化学的发展趋势和特点

(1) 从宏观到微观

单用宏观的研究方法是不够的，只有深入到微观，研究分子、原子层次的运动规律，才能掌握化学变化的本质和结构与物性的关系。

(2) 从体相到表相

在多相体系中，化学反应总是在表相上进行，随着测试手段的进步，了解表相反应的实际过程，推动表面化学和多相催化的发展。

(3) 从定性到定量

随着计算机技术的飞速发展，大大缩短了数据处理的时间，并可进行人工模拟和自动记录，使许多以前只能做定性研究的课题现在可进行定量监测。

(4) 从单一学科到交叉学科

化学学科与其他学科以及化学内部更进一步相互渗透、相互结合，形成了许多极具生命力的交叉科学，如生物化学、地球化学、天体化学、计算化学、金属有机化学、物理有机化学等。

(5) 从研究平衡态到研究非平衡态

经典热力学只研究平衡态和封闭体系或孤立体系，然而对处于非平衡态的开放体系的研究更具有实际意义，自1960年以来，逐渐形成了非平衡态热力学这个学科分支。

0.1.4 物理化学课程的学习方法

(1) 注意逻辑推理的思维方法，反复体会感性认识和理性认识的相互关系。

(2) 抓住重点，自己动手推导公式。

(3) 多做习题，学会解题方法。很多东西只有通过解题才能学到，不会解题，就不可能掌握物理化学。

(4) 课前自学，课后复习，勤于思考，培养自学和独立工作的能力。

02 物理量的表示及运算

- 物理量的表示： $A=\{A\}.[A]$

量的符号必须用斜体印刷：如： p 、 C_V

单位符号一般用小写字母，正体印刷。

如： m , Pa , $mol \cdot m^{-3}$

对数中的物理量

指数、对数和三角函数中的变量，都是纯数、数值或是量的量纲一的组合。例如物理化学中常见的 $\exp(-E_a / RT)$ ， $\ln(p / p^\ominus)$ ， $\ln(k / \text{s}^{-1})$ ， $\sin(n \pi x / a)$ 等等。物理化学中常见的一些量方程，可表示成：

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \frac{k_A}{[k_A]} / dT}{[k_A]} &= \frac{E_a}{RT^2} & \text{或} & & \frac{d \ln \{k_A\}}{dT} &= \frac{E_a}{RT^2} \\ \ln \frac{p}{[p]} &= -\frac{A}{T/\text{K}} + B & \text{或} & & \ln \{p\} &= -\frac{A}{T/\text{K}} + B \\ \ln \frac{k_A}{\text{s}^{-1}} &= -\frac{A}{T/\text{K}} + B & \text{或} & & \ln \{k_A\} &= -\frac{A}{T/\text{K}} + B \end{aligned}$$

$$\ln \{T\} + (\gamma - 1) \ln \{V\} = \text{常数}$$

$$\mu^*(\text{g}) = \mu^\ominus(\text{g}, T) + RT \ln(p / p^\ominus)$$

- 量值计算

量方程式

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15 + 25) \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}}$$
$$= 2.479 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24.79 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

数值方程式

$$\frac{V_m}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{(R / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (T / \text{K}^{-1})}{100 \times 10^3}$$
$$= 8.315 \times (273.15 + 25) = 2.479 \times 10^{-2}$$

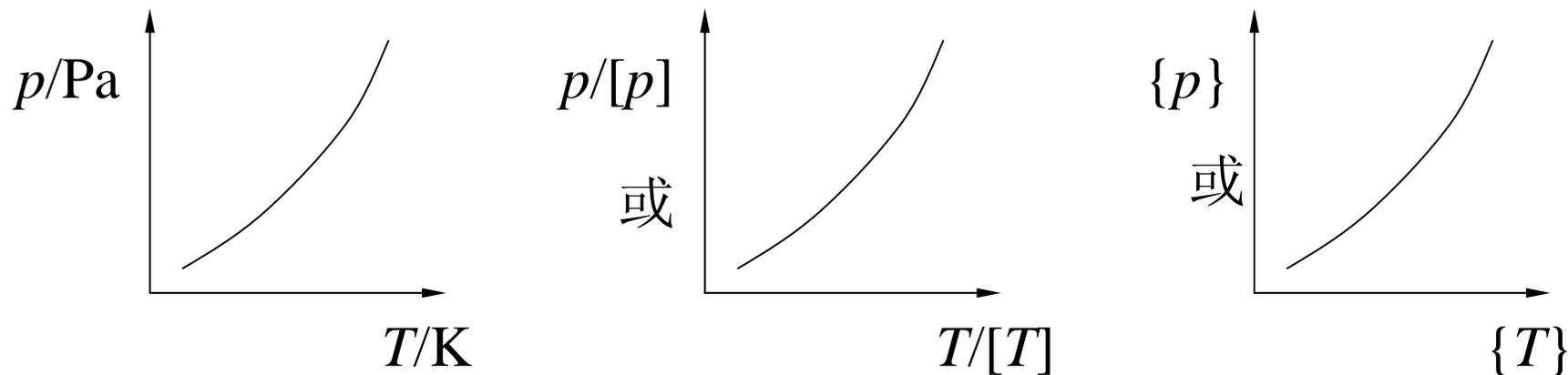
故 $V_m = 2.479 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

量的数值在物理化学中的表格和坐标图中是大量出现的。在列表时，在表头上说明这些数值时，一是要表明数值表示什么量，此外还要表明用的是什单位，而且表达时还要符合式的关系。

表 CO₂的平衡性质

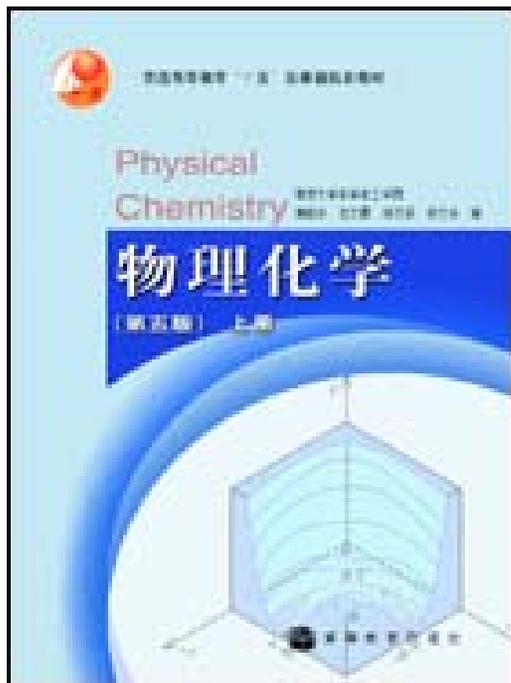
| $t / ^\circ\text{C}$ | T / K | $10^3\text{K} / T$ | p / MPa | $\ln(p / \text{MPa})$ | $V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | pV_m / RT |
|----------------------|----------------|--------------------|------------------|-----------------------|---|-------------|
| -56.60 | 216.55 | 4.6179 | 0.5180 | -0.6578 | 3177.6 | 0.9142 |
| 0.00 | 273.15 | 3.6610 | 3.4853 | 1.2485 | 456.97 | 0.7013 |
| 31.04 | 304.19 | 3.2874 | 7.3820 | 1.9990 | 94.060 | 0.2745 |

在坐标图中表示纯液体的饱和蒸气压 p^* 与温度 T 的关系时，可表示成：

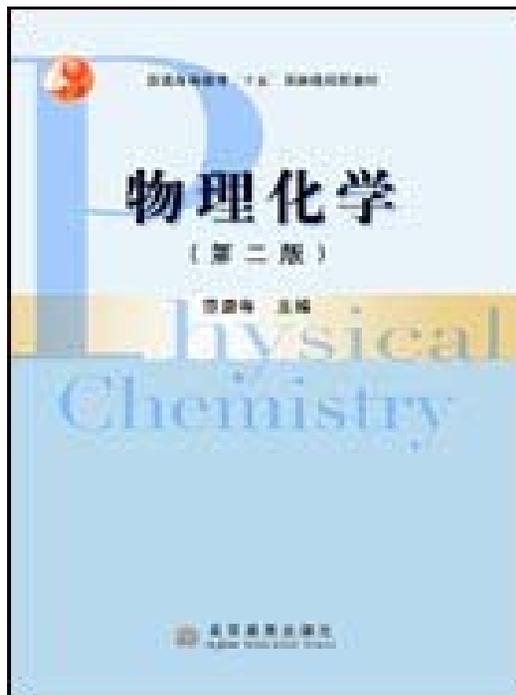


这是因为从数学来看，纵、横坐标轴都是表示纯数的数轴。当用坐标轴表示物理量时，须将物理量除以其单位化为纯数才可表示在坐标轴上。

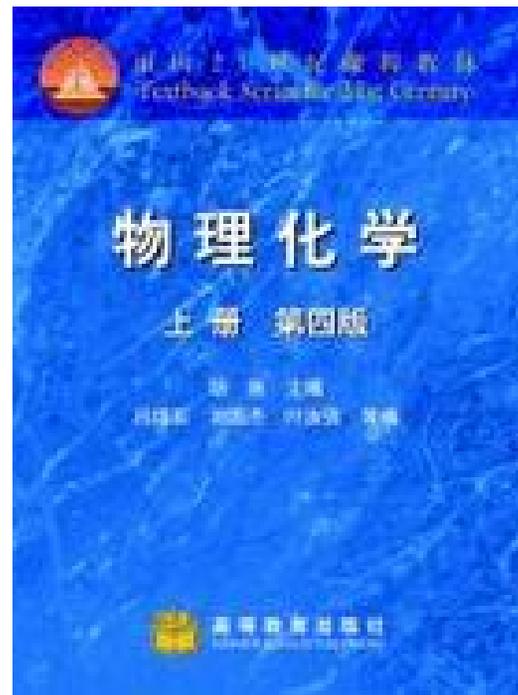
参考书籍:



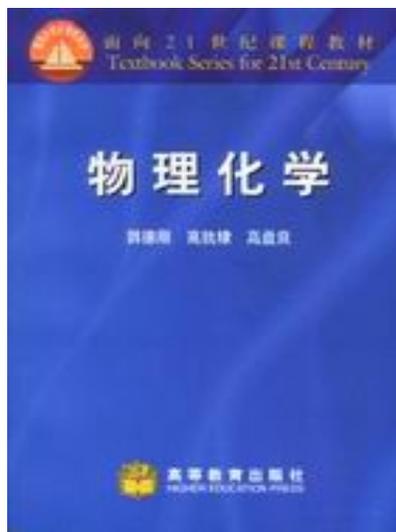
物理化学(第5版)
南京大学 傅献彩等
高等教育出版社



物理化学(第2版)
范康年
高等教育出版社



物理化学(第4版)
胡英
高等教育出版社



物理化学

韩德刚、高执棣、高盘良
高等教育出版社

- 物理化学解题指南，肖衍繁，高等教育出版社
- 物理化学学习指南，高盘良，高等教育出版社
- 物理化学习题精解，王文清，高宏成，沈兴海，科学出版社
- Physical Chemistry , Peter Atkins
- Physical Chemistry , Ira N. Levine
- 大学化学
- Journal of Chemical Education

第一章 气体 *Gasses*

1.1 理想气体的状态方程

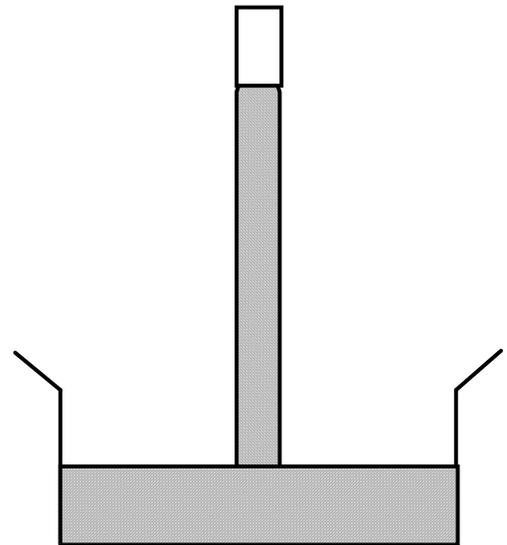
1.1.1 低压下的气体方程

(1) 波义耳定律 *Boyle's law*

① 压力 *pressure*

p 的SI单位为 $\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

1 大气压 = 760 mmHg =
101.325 kPa



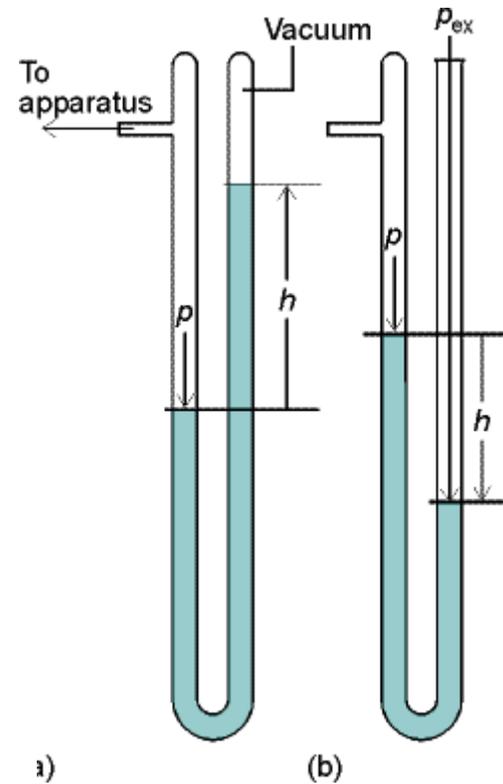
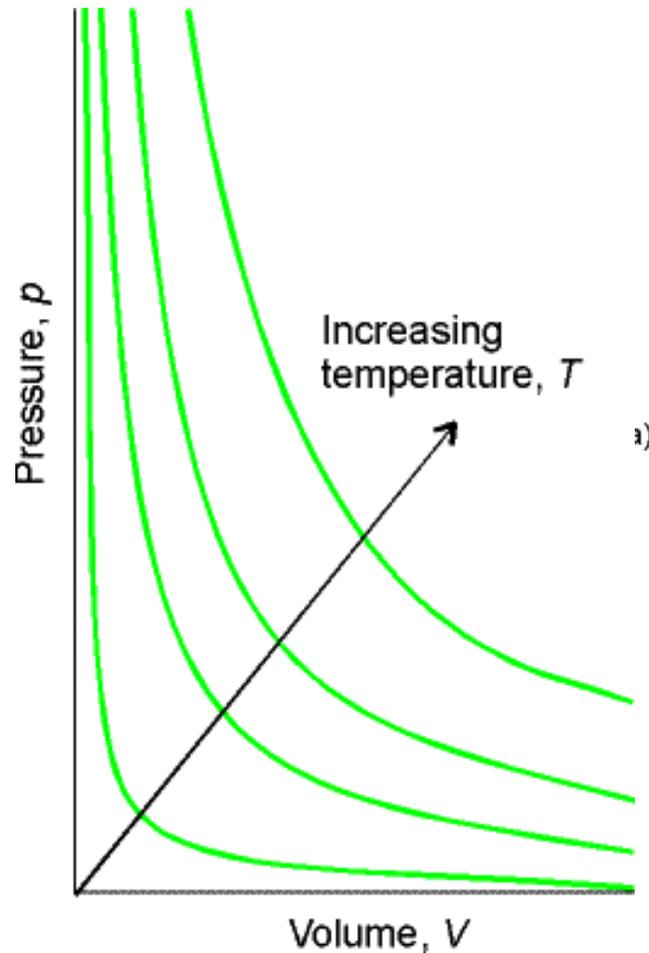
②波义耳定律 **Boyle's law**

波义耳定律：在一定的温度下，一定量的气体的体积与其压力成反比。

$$p \propto \frac{1}{V}$$

$$p = \frac{C}{V}$$

$$pV = C$$

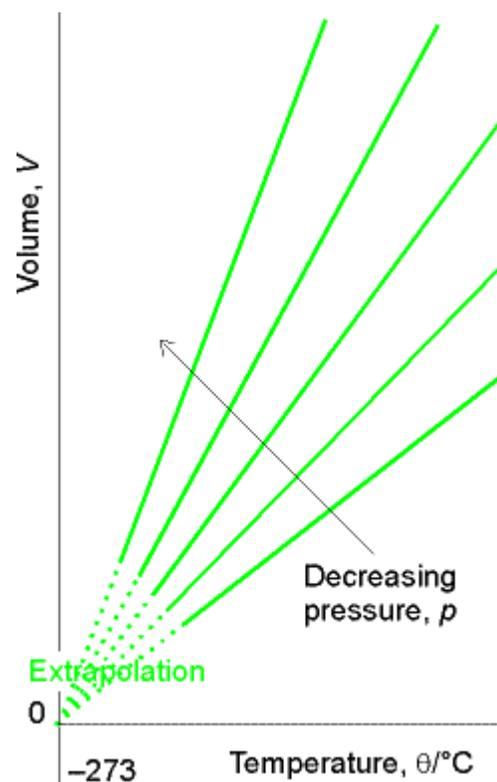


(2) 盖—吕萨克定律 **Gay -- Lussac's law**

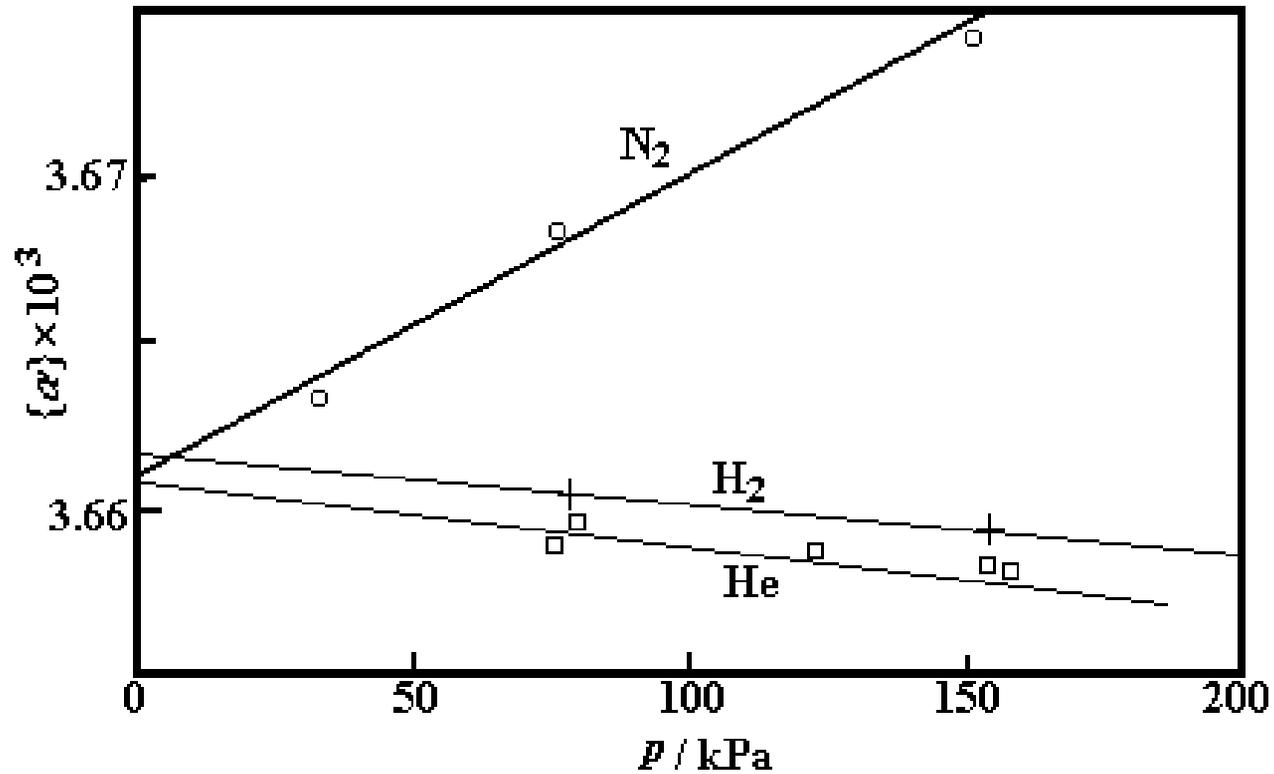
① 盖—吕萨克定律

$$V = V_0 (1 + a_0 \theta)$$

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\theta}{273} \right)$$



盖—吕萨克定律：在一定的压力下，一定量的气体随着温度每升高一度，而它的体积就增加它在 0°C 时的体积的**273**分之一。



$$\lim_{p \rightarrow 0} \{\alpha_0\} = 3.6610 \times 10^{-3}$$

$$\{1 / a_0\} = 273.15 \pm 0.02 = \{T_0\}$$

$$\text{令 } T = \theta + T_0$$

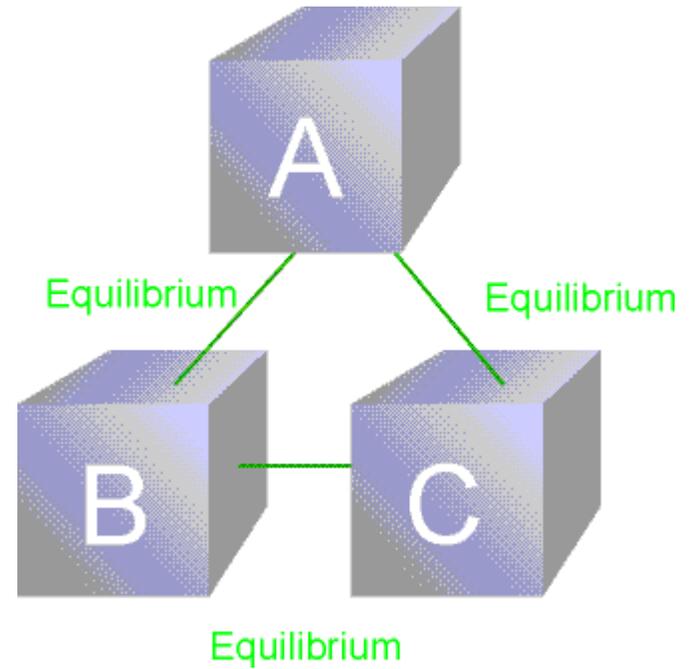
T 称为绝对温度*absolute temperature*的
SI制单位为K

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\theta}{T_0} \right) = V_0 \frac{T_0 + \theta}{T_0} = V_0 \frac{T}{T_0}$$

$$\frac{V}{T} = C$$

②温度 *Temperature* 和温标

温度是物质的一个状态函数， $\theta = \theta(p, V)$ ，当二物质的 θ 相同时，该二物质不会，也不可能因非力的因素而发生作用导致状态的变化。 θ 的确定需要利用第三种物质的某一性质，例如 p 、 V 、 η 、 n_D 、 R 等来测定。



温度的数值表示法称为温标

只用一个固定点建立标准温标，这个固定点选的是水的三相点（纯冰、纯水和水蒸气三相平衡共存的状态），并严格规定它的温度为273.16K。1K等于水的正常冰点的热力学温度的倒数 $1 / 273.16$ 。这就是热力学温标，用 T 来表示，它的SI制单位为：K。

摄氏温标： $t / ^\circ\text{C} = T / \text{K} - 273.15$

华氏*Fahrenheit* 温标： $t_{\text{F}} / \text{F} = 32 + \frac{9}{5} \times (t / ^\circ\text{C})$

(3)阿伏加德罗定律 **Avogadro's law**

阿伏加德罗定律 **Avogadro's law** : 在一定的温度与压力下, 相同体积的任何气体, 它们的物质的量也必然相同。

$$V \propto n$$

物质的量(*amount of substance*) n 的SI制单位为: mol。

阿伏加德罗常数 $L = 6.02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

摩尔体积: $V_m = V / n$

V_m 的SI制单位为: $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

1.1.2 理想气体状态方程

波义耳定律 $V \propto \frac{1}{p}$ $()_{T, n}$

盖—吕萨克定律 $V \propto T$ $()_{p, n}$

阿伏加德罗定律 $V \propto n$ $()_{T, p}$

$$V \propto \frac{nT}{p}$$

$$V = R \frac{nT}{p}$$

理想气体状态方程 *equation of state of an ideal gas*

$$pV = nRT$$

或：

$$pV_m = RT$$

R 为普适气体常量 *universal gas constant*

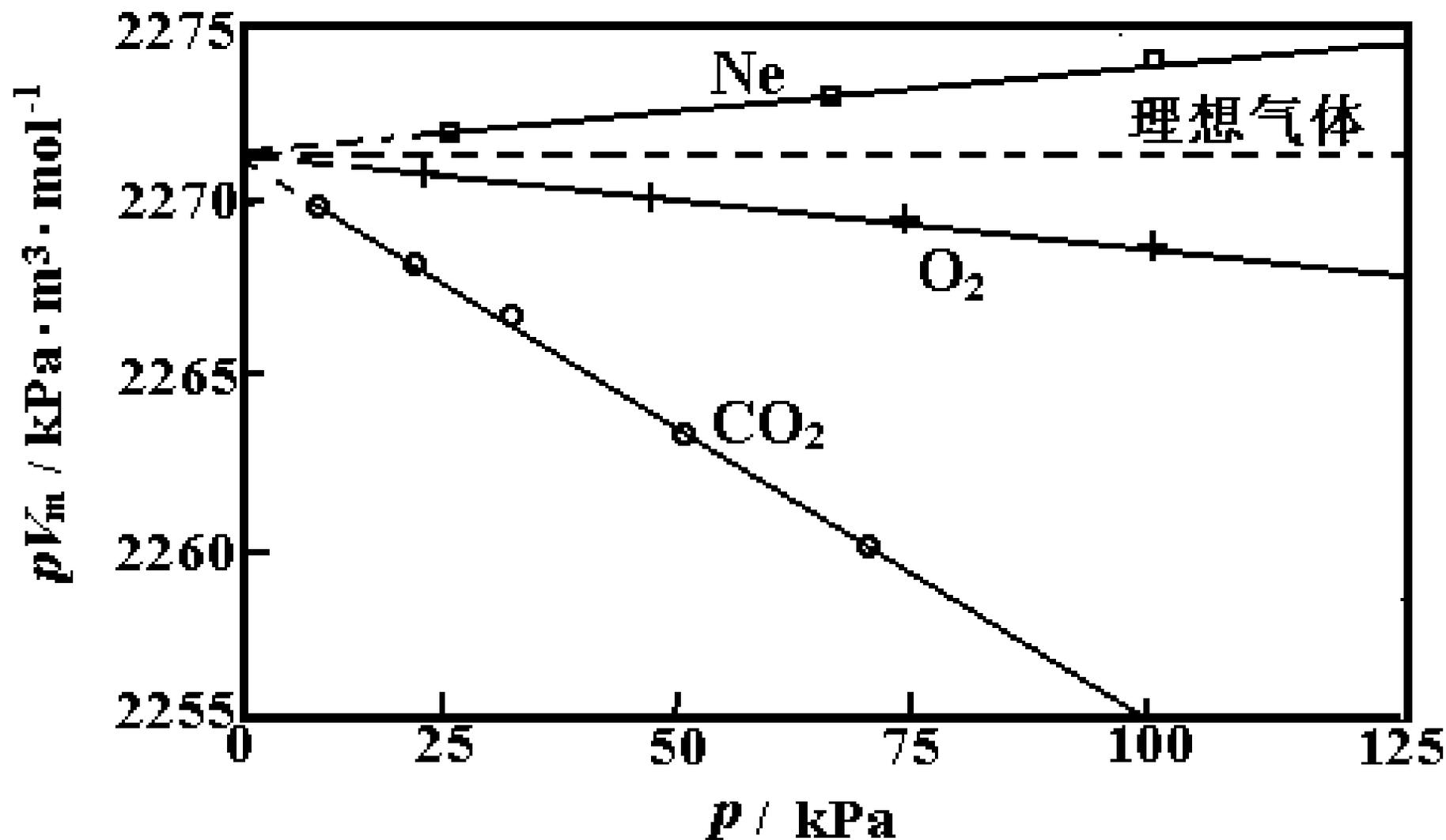
R 的SI制单位： $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

1.1.3 理想气体*ideal gas*的微观模型

- 分子为质点，分子没有体积。
- 分子之间以及分子与器壁之间的碰撞为弹性碰撞。除了弹性碰撞以外没有其它分子之间的作用力。

理想气体的热力学定义：在一切温度、压力范围内都严格遵守 $pV=nRT$ 状态方程的气体称为理想气体。

1.1.4 普适气体常量的确定



在273.15K时，对1mol的Ne、O₂和CO₂进行实验，求出不同压力下的 pV_m 值，以 $pV_m \sim p$ 作图

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV_m = 2271.08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = \frac{\lim_{p \rightarrow 0} pV_m}{T} = \frac{2271.08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

1.1.5 理想气体状态方程的应用

例1.1 测得三甲胺 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 在时的密度与压力的关系如下：

| | | | | |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| p / kPa | 20.265 | 40.530 | 60.795 | 81.060 |
| $\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 0.5336 | 1.0790 | 1.6363 | 2.2054 |

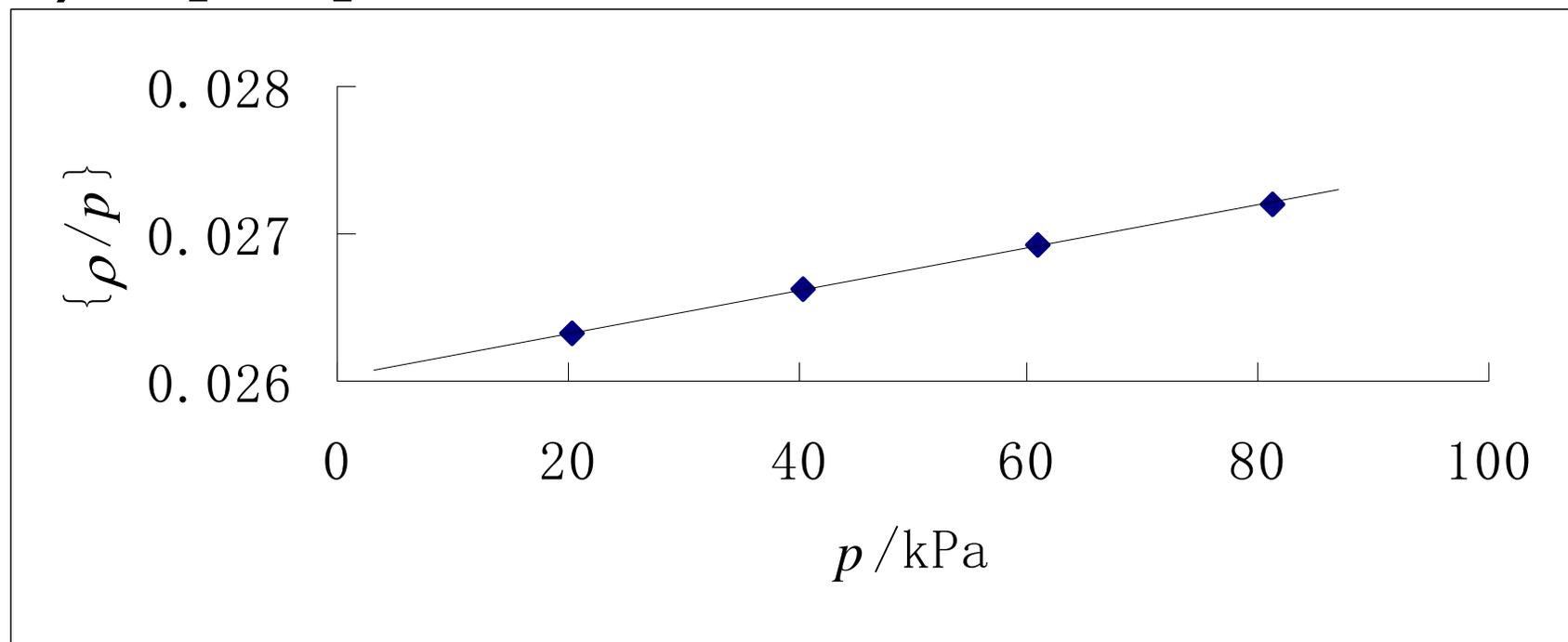
试求 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 的摩尔质量。

解： $n = \frac{w}{M} = \frac{pV}{RT}$ $\rho = \frac{w}{V} = M \frac{p}{RT}$

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

| | | | | |
|--|----------|----------|----------|----------|
| p / kPa | 20.265 | 40.530 | 60.795 | 81.060 |
| $\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 0.5336 | 1.0790 | 1.6363 | 2.2054 |
| $(\rho / p) / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{kPa}^{-1}$ | 0.026331 | 0.026622 | 0.026915 | 0.027207 |

以 $(\rho / p) \sim p$ 作图得到



$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\rho}{p} = 2.60387 \times 10^{-5} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$$

$$= 2.60387 \times 10^{-5} \text{ kg}\cdot\text{J}^{-1}$$

$$M = \left(\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\rho}{p} \right) \times RT = (2.60387 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{J}^{-1})(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(273.15 \text{ K})$$
$$= 59.133 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.2 理想气体混合物

1.2.1 气体混合物的组成表示法

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_K = \sum_B n_B$$

组分B的摩尔分数(*mole fraction of B*) y_B :

$$y_B = \frac{n_B}{n} = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$$

$$\sum_B y_B = 1$$

1.2.2 道尔顿分压定律

Dalton's law of partial pressures

组分B的分压(*partial pressures*) p_B 为：该组分在系统温度下单独占据总体积时所具有的压力。

道尔顿分压定律：混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生分压的总和。

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_K = \sum_B p_B$$

道尔顿分压定律的证明如下：

$$p_{\text{B}}V = n_{\text{B}}RT$$

$$pV = nRT = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}RT = \sum_{\text{B}} p_{\text{B}}V$$

$$p = \sum_{\text{B}} p_{\text{B}}$$

$$y_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}} = \frac{n_{\text{B}}RT}{\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}RT} = \frac{p_{\text{B}}V}{\sum_{\text{B}} p_{\text{B}}V} = \frac{p_{\text{B}}}{\sum_{\text{B}} p_{\text{B}}}$$

$$p_{\text{B}} = y_{\text{B}}p$$

1.2.3 阿马格分体积定律

Amagat's law of partial volume

组分B的分体积(*partial volumes*) V_B 为：该组分在系统温度、压力下单独存在时所占有的体积。

阿马格分体积定律：混合气体的总体积等于各组分单独存在于混合气体的温度、压力条件下产生分体积的总和。

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_K = \sum_B V_B$$

阿马格分体积定律的证明如下：

$$pV_{\text{B}} = n_{\text{B}}RT$$

$$pV = nRT = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}RT = \sum_{\text{B}} pV_{\text{B}}$$

$$V = \sum_{\text{B}} V_{\text{B}}$$

$$y_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}} = \frac{n_{\text{B}}RT}{\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}RT} = \frac{pV_{\text{B}}}{\sum_{\text{B}} pV_{\text{B}}} = \frac{V_{\text{B}}}{\sum_{\text{B}} V_{\text{B}}}$$

$$V_{\text{B}} = y_{\text{B}} V$$

例1.2 今有300K、104.365kPa的湿烃类混合气体，其中水蒸气的分压力是3.400 kPa。欲得到1000 mol脱除水以后的干烃类混合气体，试求应从湿混合气体中除去水的物质的量 $n(\text{H}_2\text{O})$ 以及所需湿烃类混合气体的初始体积 V 。

解：

$$y(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{1000 \text{ mol} + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p}$$

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{1000 \text{ mol} + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{3.400 \text{ kPa}}{104.365 \text{ kPa}}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 33.7 \text{ mol}$$

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

$$V = \frac{n(\text{H}_2\text{O})RT}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{33.7 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{3400 \text{ Pa}} = 24.7 \text{ m}^3$$

1.3 气体的液化及临界参量

1.3.1、气体的液化

临界温度 *critical temperature* T_c

临界压力 *critical pressure* p_c

临界摩尔体积 *critical molar volume* $V_{m,c}$

c

C点称为临界点，系统在该点的状态称为临界状态

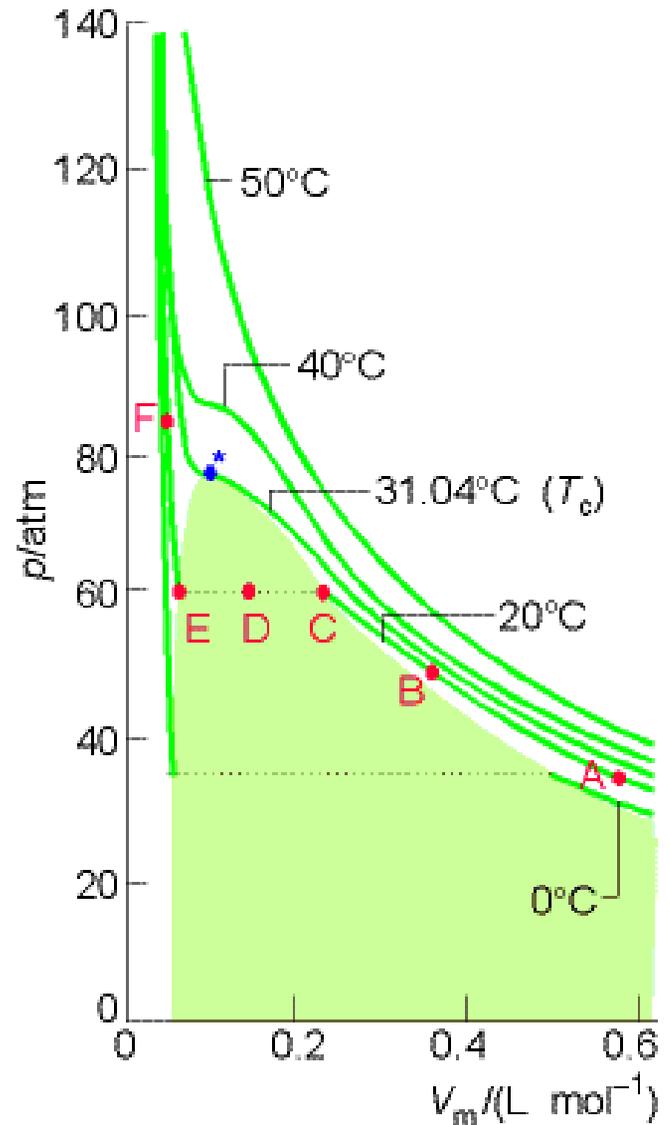


表1-1 一些物质的临界参量

| 物质 | $\frac{T_c}{\text{K}}$ | $\frac{p_c}{\text{MPa}}$ | $\frac{V_{m,c} \times 10^6}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|-------------------------------|------------------------|--------------------------|--|
| Ar | 150.7 | 4.86 | 73.3 |
| H ₂ | 33.2 | 1.30 | 65.0 |
| O ₂ | 154.8 | 5.08 | 78.0 |
| N ₂ | 126.3 | 3.39 | 90.1 |
| Cl ₂ | 417.2 | 7.71 | 124 |
| CO ₂ | 304.2 | 7.37 | 94.0 |
| H ₂ O | 647.4 | 21.76 | 55.3 |
| NH ₃ | 405.5 | 11.25 | 72.5 |
| CH ₄ | 191.1 | 4.64 | 99 |
| C ₂ H ₄ | 283.1 | 5.12 | 124 |
| C ₂ H ₆ | 305.4 | 4.88 | 148 |
| C ₆ H ₆ | 562.7 | 4.92 | 260 |

1.3.2 液体的饱和蒸气压

在一定的温度下，当液体（或固体）物质与其蒸气达成气、液（或固）两相平衡时，此时气相的压力称为该液体（或固体）物质在该温度下的饱和蒸气压 *saturated vapor pressure*，简称蒸气压 *vapor pressure*。

物质B的饱和蒸气压用符号 $p^*(\text{B})$ 来表示。

表1-2 水在不同温度时的蒸气压数据 $p^*(\text{H}_2\text{O})$

| | | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| T / K | 273.15 | 293.15 | 313.15 | 333.15 | 353.15 | 373.15 | 393.15 |
| $p^*(\text{H}_2\text{O}) / \text{kPa}$ | 0.61 | 2.33 | 7.37 | 19.9 | 47.3 | 101.325 | 198 |

当液体物质B的蒸气压等于外压时的温度称为该液体物质B的**沸点***boiling point*，用符号 $T_b^*(\text{B})$ 来表示。

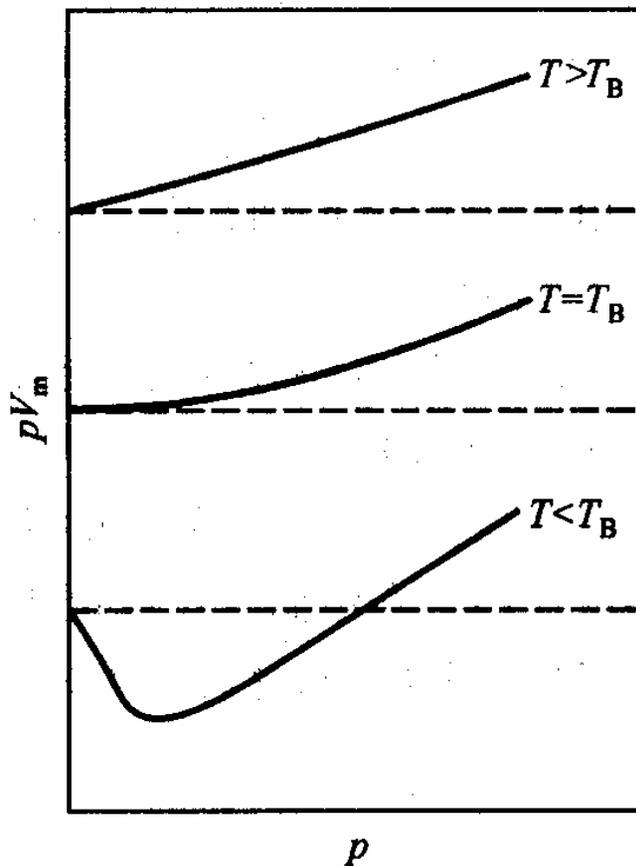
当压力为101.325kPa时的沸点称为**正常沸点***normal boiling point*，当压力为100kPa时的沸点称为**标准沸点***standard boiling point*。

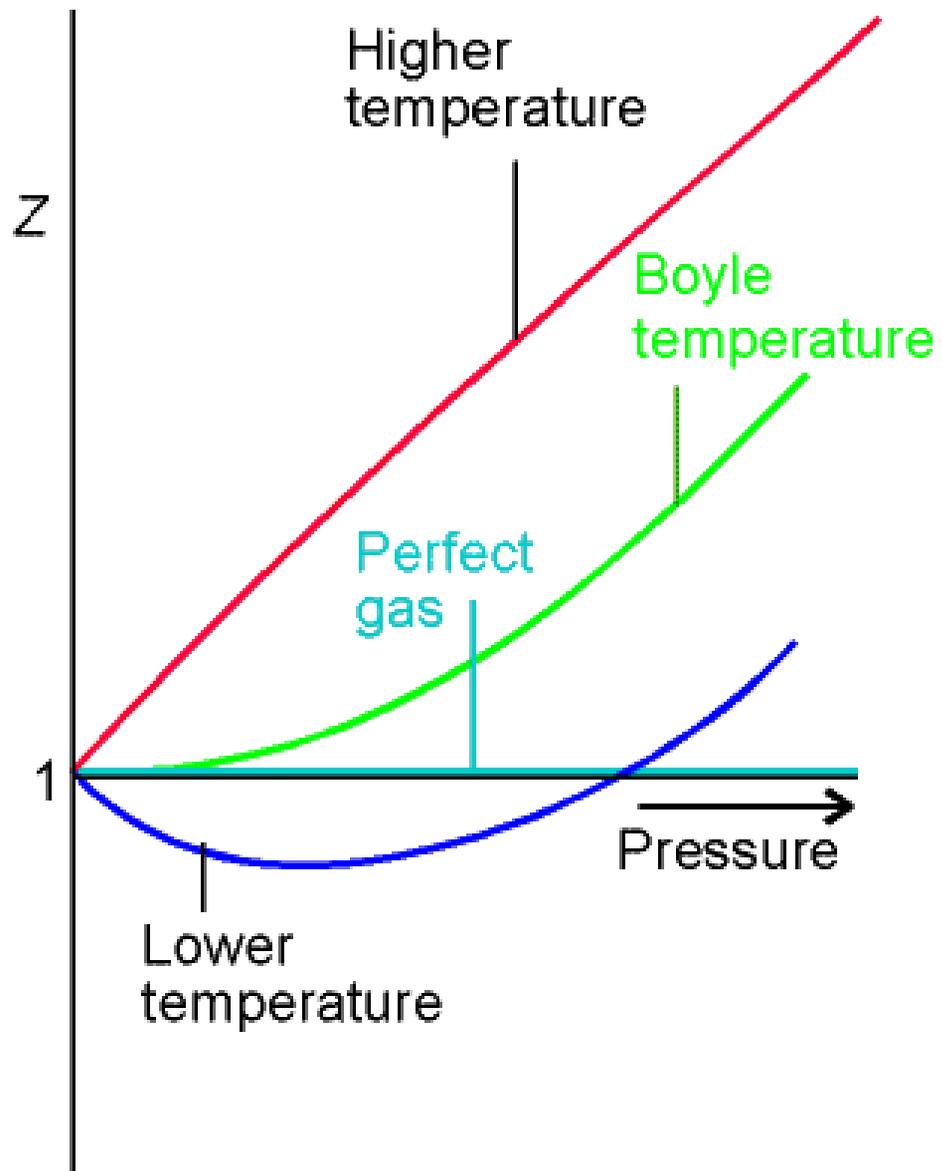
1.4 真实气体状态方程

1.4.1 真实气体的 pV_m - T 图及波义耳温度

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$$

- 分子本身具有体积
- 分子间有互相作用力
- 在适当的温度、压力下可以液化





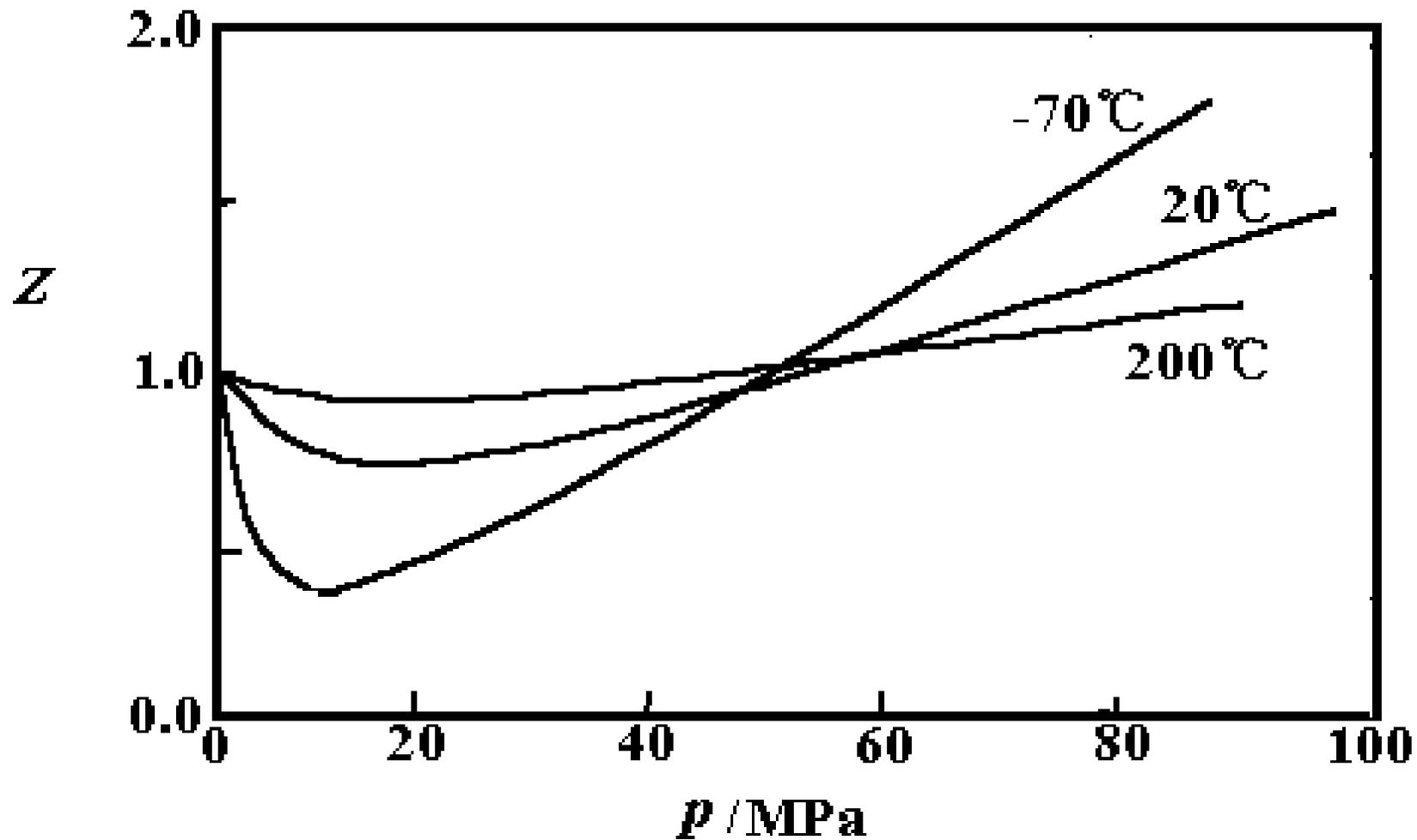
1.4.2 真实气体的状态方程

压缩因子(*compressibility factor*) Z :

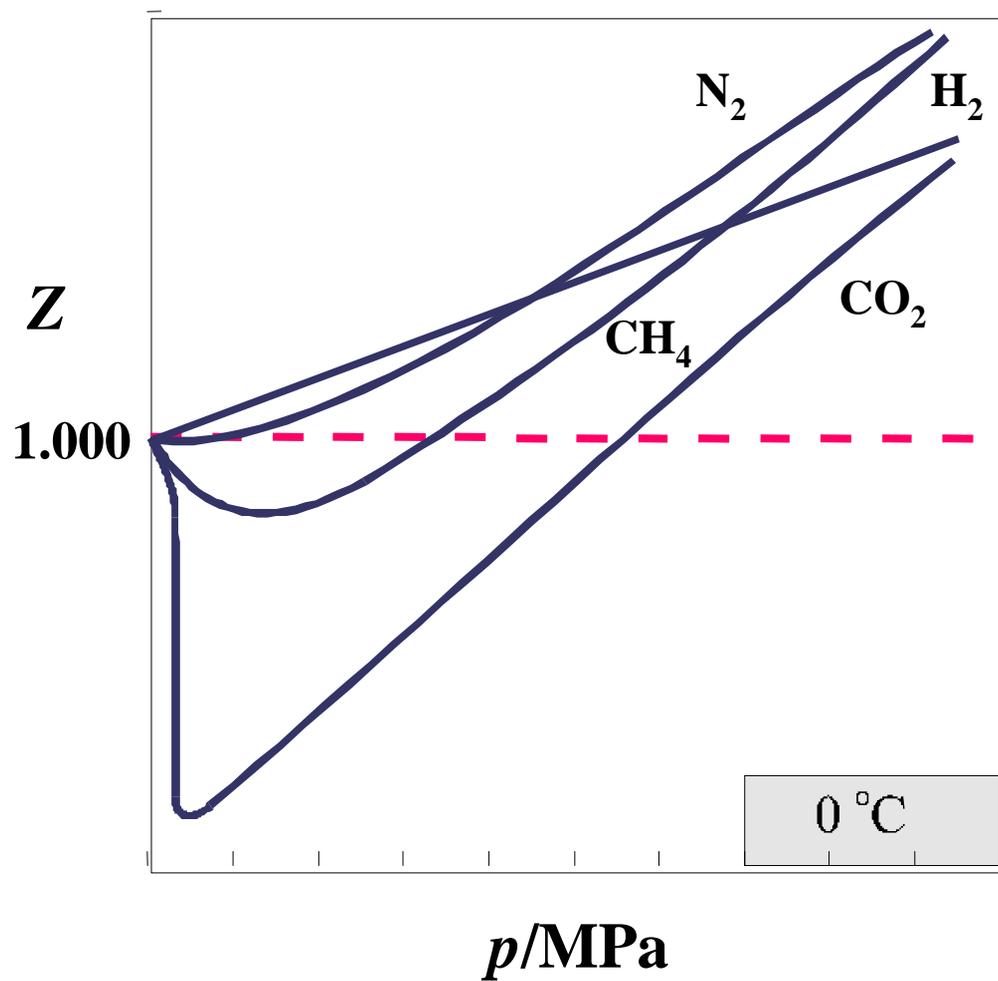
$$Z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{pV}{nRT} \qquad Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{V}{nRT/p} = \frac{V}{V_{\text{id}}}$$

$Z < 1$, 表明真实气体比理想气体容易压缩

$Z > 1$, 表明真实气体比理想气体难压缩



甲烷在不同温度下的 $Z \sim p$ 定温线图



某一温度下不同气体的 $Z\sim p$ 定温线图

1.4.3 其它一些真实气体状态方程

- 当气体压力趋近于零时，真实气体状态方程均可还原成理想气体状态方程；
- 真实气体状态方程中均有若干个反映个气体不同性质的特性参量，一般说来，方程中含有的特性参量越多，准确性就就越高。

(1) 范德华方程 *equation of van der Waals*

范德华气体模型

- 真实气体分子有体积

$$p(V_m - b) = RT$$

- 真实气体有分子间吸引力

内压力 $p_{\text{内}}$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - p_{\text{内}}$$

$$p_{\text{内}} \propto \frac{n^2}{V^2} \quad p_{\text{内}} \propto \frac{1}{V_{\text{m}}^2} \quad p_{\text{内}} = \frac{a}{V_{\text{m}}^2}$$

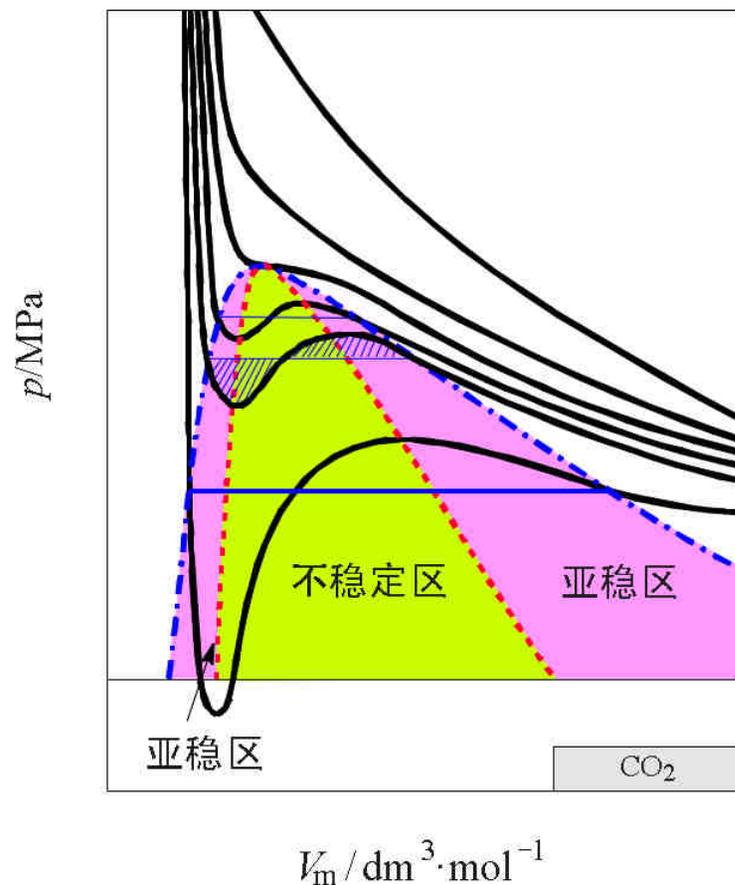
范德华方程 *equation of van der Waals*

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

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

表1.3 某些纯气体的范德华常数

| 气体 | H ₂ | N ₂ | O ₂ | CO ₂ | H ₂ O | CH ₄ |
|--|----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $10 \times a / \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ | 0.2476 | 1.408 | 1.378 | 3.640 | 5.536 | 2.283 |
| $10^4 \times b / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 0.2661 | 0.3913 | 0.3183 | 0.4267 | 0.3049 | 0.4278 |



(2) 维里方程 *virial equation*

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

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3 + \dots$$

B 、 B' 、 C 、 C' 、 D 、 D' ... 分别称为第二、第三、第四为力系数，它们都是温度的函数

1.5 对应状态原理与压缩因子图

1.5.1 对比参量

对比温度(*reduce temperature*) T_r

对比压力(*reduce pressure*) p_r

对比体积(*reduce volume*) V_r

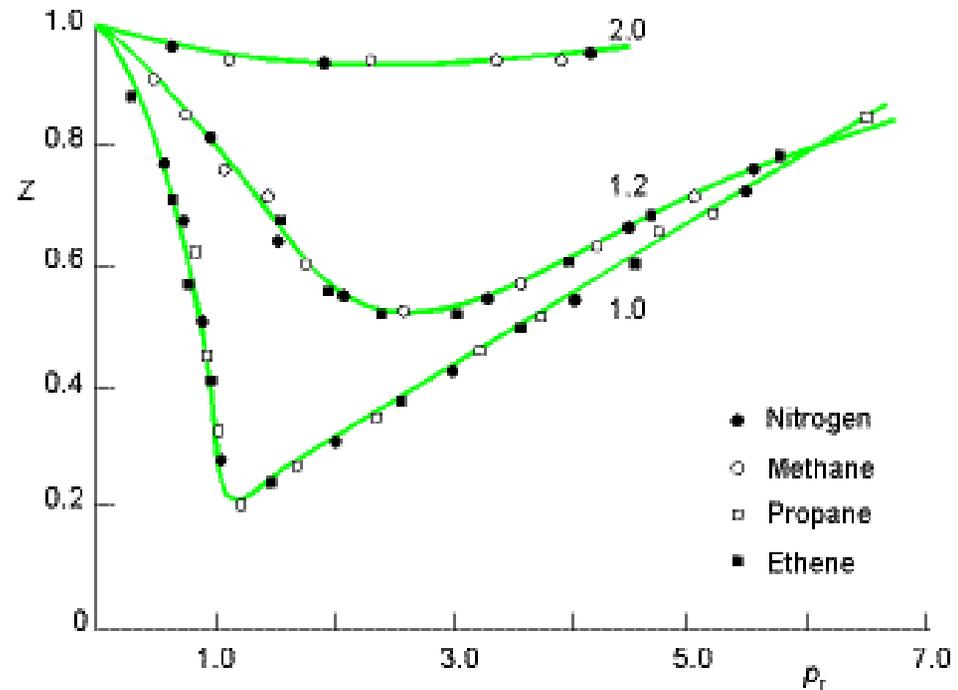
$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}}$$

1.5.2 对应状态原理

若不同的气体有两个对比参量相等，则这些不同的气体处于相同的**对应状态**。

对应状态原理：

当不同的气体处于相同的对应状态时，不但它们具有相同的压缩因子，而且其它的一些物理性质如导热系数、粘度、扩散系数等都具有简单的关系。



$$Z = f(T_r, p_r)$$

3、压缩因子图

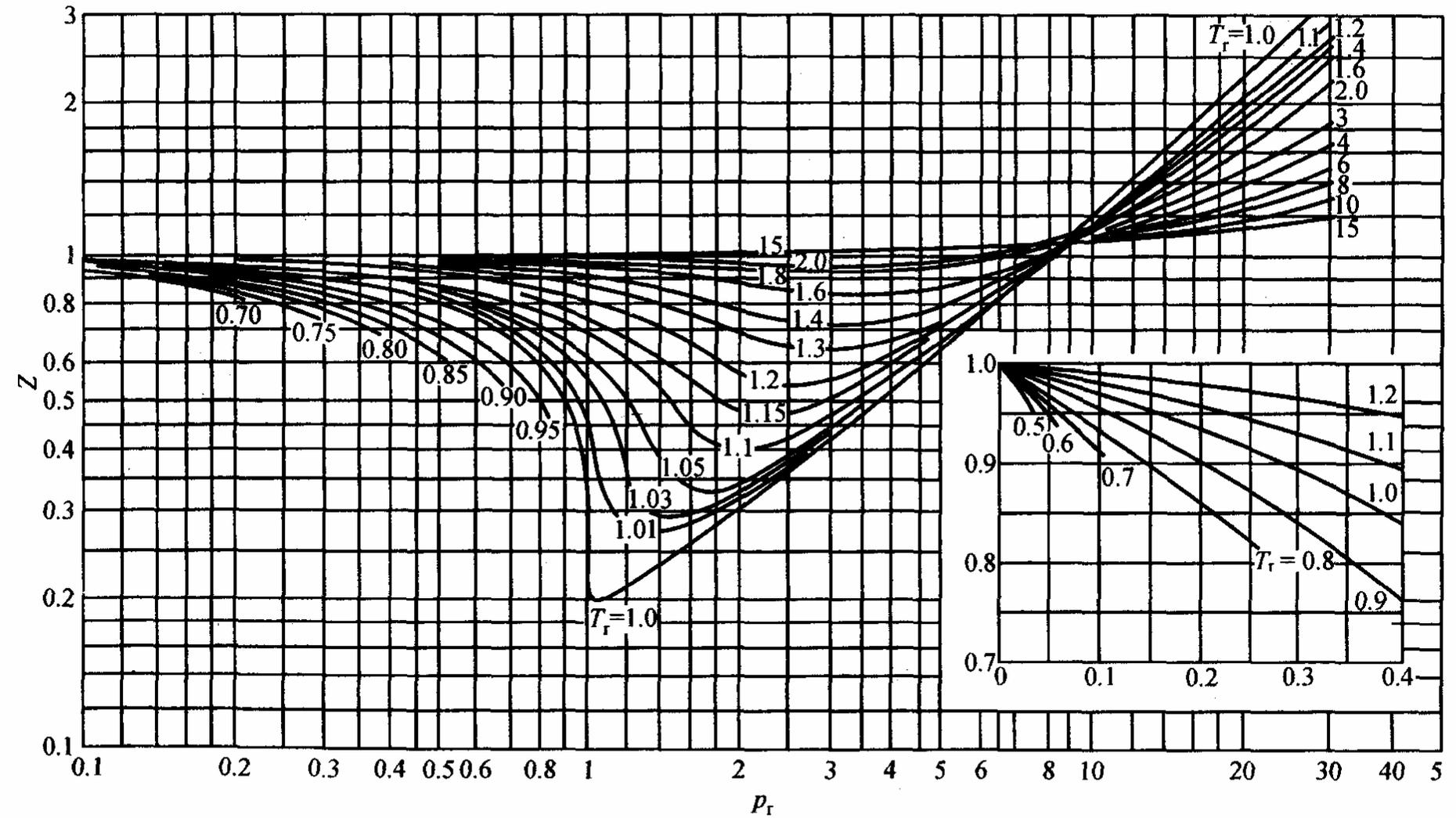


图 1.5.1 双参数普遍化压缩因子图

例1-3 已知二氟二氯甲烷的临界参量为 $T_c = 385.0\text{K}$ 和 $p_c = 4123.9\text{kPa}$ ，试用普遍化压缩因子图计算 $T = 366.5\text{K}$ 、 $p = 2067\text{kPa}$ 条件下该气体的摩尔体积。文献值为 $1.109\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解：二氟二氯甲烷在指定 T 、 p 条件下的对比状态参量为：

$$T_r = T / T_c = 366.5\text{K} / 385.0\text{K} = 0.952$$

$$p_r = p / p_c = 2067\text{kPa} / 4123.9\text{kPa} = 0.501$$

在普遍化压缩因子图上查出 Z 值为：

$$Z=0.73$$

$$V_m = ZRT / p$$

$$= 0.73 \times 8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 366.5 \text{K} / 2067 \text{kPa}$$

$$= 1.076 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算值与文献值的相对误差 E 值为：

$$E = (1.076 - 1.109) / 1.109 = -2.98\%$$