

物理化学 学习指导

—— 化学热力学
与统计热力学部分

许海涵 主编

上海科学技术出版社

0.642.1

348344

X75

物理化学学习指导

(化学热力学与统计热力学部分)

许海涵 主编



上海科学技术出版社



物理化学学习指导

(化学热力学与统计热力学部分)

许海涵 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海东方印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 13 字数 286,000

1991年2月第1版 1991年2月第1次印刷

印数 1—3,250

ISBN 7-5323-2271-8/O·146

定价: 7.95 元

前 言

物理化学是化学专业和与化学有关专业的一门重要而又比较难学习的基础理论课。由于物理化学是根据物理学上的基本概念,运用数学方法而将化学现象抽象到最一般的规律,因而有些学生感到概念抽象、不易理解、公式繁多、解题难以着手等一系列的学习问题。我们编写本书的目的,就是希望通过本书使读者对如何学懂物理化学得到一些启示。

我们认为要学懂物理化学的最根本关键,首先必须理解每一中心问题所研究的对象是什么,进一步了解是怎样进行分析问题与解决问题的,最后能举一反三应用于一些具体问题。为了达到一定的学习效果,因此须明确各章中的一些教学目的,正确理解基本概念,熟悉公式的来龙去脉,并知道它们的物理意义。如果学生能掌握这样一个学习程序,便能掌握本课程的规律性,则非但不会感到物理化学难学,反而能感到其逻辑性强、思路清楚、易于掌握并且易于引起兴趣。

有鉴于此,对每章首先提出一些一般性的教学目的与要求,并列出本章重要基本概念与公式加以较全面的叙述与归纳,提供一条教与学的思路,使之对本章内容有一个比较清楚的认识,此后举了一些例题及解题分析。收集了一些思考、是非、选择、填充以及计算等类型的自我考核题,通过这类题目的练习可以进一步巩固、熟悉基本概念,加深对公式的物理意义的理解,并提高解题的技能等。各题均附有参考答案以供自我核对。最后选编了一些近年来招考研究生的物理化学试

题,以满足某些读者知悉入学试题深广范围的需要。

全书采用国家标准局颁布的 1983 年 7 月 1 日起实施的 GB3102.8-82 制单位,即以 SI 为核心的计量单位制,但对于研究生入学试题的选编为了保留试题的原来形式,而夹入了一些非 SI 制的单位,请读者自己换算,能使读者了解 SI 制与非 SI 制的区别与换算。

本书可作为系统学习物理化学、或者自学物理化学的参考书,也可作为物理化学习题课提供选题材料,并可供报考化学类研究生的读者复习时作参考。

参加本书编写的还有蒋萍初、王寿祥、邱志新三位副教授。

编 者
1987年4月

目 录

第一章 气体	1
一、一些基本概念与公式	2
二、教与学的一般思路	8
三、例题与解题分析	12
四、自我考核题	23
五、参考解答	33
第二章 热力学第一定律	43
一、一些基本概念与公式	44
二、教与学的一般思路	57
三、例题与解题分析	58
四、自我考核题	79
五、参考解答	100
第三章 热力学第二定律	123
一、一些基本概念与公式	124
二、教与学的一般思路	133
三、例题与解题分析	139
四、自我考核题	163
五、参考解答	177
六、研究生入学试题选(热力学部分)	187
第四章 混合物与溶液	200
一、一些基本概念与公式	201

二、教与学的一般思路·····	209
三、例题与解题分析·····	211
四、自我考核题·····	221
五、参考解答·····	235
六、研究生入学试题选·····	244
 第五章 化学平衡 ·····	 252
一、一些基本概念与公式·····	252
二、教与学的一般思路·····	256
三、例题与解题分析·····	257
四、自我考核题·····	268
五、参考解答·····	285
六、研究生入学试题选·····	298
 第六章 相平衡与相变化 ·····	 307
一、基本概念、规则与相图分析要领·····	308
二、例题与解题分析·····	316
三、自我考核题·····	328
四、参考答案·····	344
五、研究生入学试题选·····	359
 第七章 统计热力学初步 ·····	 364
一、基本概念与基本公式·····	365
二、教与学的一般思路·····	371
三、例题与解题分析·····	376
四、自我考核题·····	385
五、参考答案·····	393
六、研究生入学试题选·····	402

第一章 气 体

气体是物质的几种聚集状态中理解得较为清楚的一种物态。因此,为了掌握热力学的研究方法,先以气体作为对象,也许最易收效。通过对气体的学习,可以了解如何从实验数据得出气态物质的性质变化的规律,并可懂得一些从微观模型来定性解释某些宏观性质的方法。在化学动力学中的某些问题要涉及气体分子运动的微观性质,所以对气体的学习也为以后学习化学动力学提供了预备知识。

学习本章必须明确以下一些教学目的:

1. 理想气体的几个定律及其状态方程,如何从实际气体的实验数据运用极限法求得 B 值;
 2. 气态混合物的分压及道尔顿分压定律;
 3. 能从分子间的相互作用说明理想气体与实际气体行为的差别;
 4. 说明理想气体,特别是实际气体的等温线的形状,对临界状态与临界参数与压缩因子给以定义,并了解它们间的关系;
 5. 知道什么是对比参数与对应状态原理,并理解其意义与作用;
- 以下部分可在本章学习,倘若为了顾及内容的紧密衔接,也可移至化学动力学一章中学习。
6. 阐明气体分子运动论的几个论点;

7. 根据上述论点推导出气体分子运动论的基本公式 $PV = \frac{1}{3} N m \bar{c}^2$, 从而进一步推论出理想气体的状态方程与其它公式;

8. 从几率概念为出发点, 了解麦克斯韦速率分布与能量分布公式的推导思路以及最终公式的物理意义, 解释分布曲线的性质;

9. 推导出气体分子间碰撞频率与平均自由径的公式, 说明其意义;

10. 计算气体分子对器壁碰撞的频率、压力与隙流速率;

11. 解释气体的输运性质与粘度系数。

一、一些基本概念与公式

1. 理想气体(完善气体)——从略。

2. 气体常数 R 与理想气体状态方程

理想气体状态方程 $PV_m = RT$ 或 $PV = nRT$ 是阐明理想气体的压力、温度、体积与物质的量 n 间的关系式。对于 1 mol 的气体, 该方程是一个 P 、 V_m 、 T 三度空间中位于第一象限的喇叭型曲面, 其中 R 为一普适常数。其值是由某一实际气体在同一温度而不同压力下测定其密度 ρ , 以 P/ρ 对 P 作图外推至压力为零的 $(P/\rho)_0$ 值, 代入

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{MPV}{WT} = \left(\frac{P}{\rho}\right)_0 \frac{M}{T}$$

而得。 R 值的量纲为 $\text{NmK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, 其大小为

$$R = 8.3144 \text{ NmK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$= 8.3144 \times 10^7 \text{ erg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 0.08206 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (\text{非 SI 单位})$$

$$= 1.9872 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (\text{非 SI 单位})$$

3. 分压与分压定律

几种理想气体的混合物中，某一种组分气体的分压是指该气体在同温下，单独占有混合气体总体积时所具有的压力。

道尔顿分压定律指出混合气体的总压力等于各组分气体分压力之总和

$$P_{\text{总}} = P_1 + P_2 + \cdots + P_i = \sum_i P_i \quad (1.1)$$

可得出
$$P_{\text{总}} = \sum_i n_i \left(\frac{RT}{V} \right)$$

$$P_i = n_i \left(\frac{RT}{V} \right) = x_i P_{\text{总}} \quad (1.2)$$

4. 实际气体与压缩因子

不同的实际气体，其 P - V - T 行为，处于不同的压力、温度下，与理想气体的行为相比较会发生不同程度的偏差。压缩因子 Z

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \quad (1.3)$$

对 1 的偏离，便表征该实际气体在所述情况下偏离理想气体行为的程度。实际气体行为的非理想性主要是由于①分子间相互作用的长程吸引力，它在低温或中压下呈显著作用，②分子间相互作用的短程排斥力，它在高压下作用显著。由于这二种作用力，便使 $Z \neq 1$ 。

5. 范德华气体状态方程与维利方程

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1.4)$$

$$PV = A' + B'\left(\frac{1}{V}\right) + C'\left(\frac{1}{V^2}\right) + \dots \quad (1.5)$$

$$= A + BP + CP^2 + \dots \quad (1.6)$$

还有其它根据经验或根据半经验半理论而得出的实际气体状态方程约 150 种以上。

6. 临界点与临界常数

实际气体能液化的最高温度称为该气体的临界温度 T_c ，在临界温度时能使该实际气体液化所需的最低压力 P_c ，称为临界压力，处于临界温度与临界压力时，1 mol 实际气体所具的摩尔体积称为临界体积 $V_{m,c}$ 。 T_c 、 P_c 与 $V_{m,c}$ 称为气体的临界常数。物质处于临界常数时的状态称为临界点。物质处于临界点时能不经相的突变，而由气态连续地转变为液态或反之。

7. 对比参数与对应状态原理

由处于临界条件的范德华方程求解，可得临界常数与范德华常数 a 、 b 间的关系为

$$V_{m,c} = 3b \quad (1.6a)$$

$$P_c = a/3V_{m,c}^2 = a/27b^2 \quad (1.6b)$$

$$T_c = 8P_c V_{m,c} = 8a/27Rb \quad \left(\text{即 } R = \frac{8}{3} \frac{P_c V_{m,c}}{T_c} \right) \quad (1.6c)$$

由上三式可知，若以分子的本身参数 a 、 b 为单位，各种实际气体的三个临界常数对其 a 、 b 均分别具有相同的倍值。对各种实际气体，若各自选定其 P_c 、 T_c 与 $V_{m,c}$ 分别作为压力、温度与体积的单位度量，将其压力、温度与体积可表征为临界常数的倍数，称为对比参量。

$$P/P_c = P_r (\text{对比压力}) \quad (1.7a)$$

— 4 —

$$T/T_0 = T_r (\text{对比温度}) \quad (1.7 b)$$

$$V_m/V_{m,0} = V_r (\text{对比体积}) \quad (1.7 c)$$

再将上述三式代入范德华方程便可得对比范德华方程

$$\left(P_r + \frac{1}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r \quad (1.8)$$

$$\text{从上式可知} \quad F(P_r, V_r, T_r) = 0 \quad (1.9)$$

因此,对于二种或几种实际气体,若它们具有相同的 P_r 、 V_r , 则必然具有相同的 T_r , 这些气体的状态便称为处于同一对应状态。处于相同对应状态的各种气体,大致具有相同的 Z 值。这一原理称为对应状态原理。

8. 气体分子运动论的基本论点

(1) 对于理想气体或低压下的实际气体,其分子本身的大小与它们间空间距离相比可以忽略不计。

(2) 气体分子间的碰撞与器壁的碰撞为完全弹性碰撞,分子间没有相互作用力。

(3) 气体分子总是处于永不停息的无规则运动之中,温度越高,分子的杂乱无章运动便越激烈。

(4) 杂乱无章的运动对各方向的机会是相等的,因此处于一定状态时的气体,其宏观性质,如温度、压力、密度…等具有一确定的数值,不因容器中的位置而异。

9. 麦克斯韦速率分布

麦克斯韦根据上述的几点基本假设,以及几率论的原理,得出分子数 N 。随其速率 v 的分布公式为

$$\frac{dN_v}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi RT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2RT} v^2 dv \quad (1.10)$$

上式指出①具有速率 v , 在所取的速率间隔 dv 间的分子数占气体分子的分教; ②该分教由二项相反的项所组成, 一项为

$e^{-mv^2/2RT}$ 系随 v 的增大而减小, 而另一项 v^2 却随 v 的增大而增大, 因此 $\frac{dN_v}{N}$ 对 v 所作的曲线具有一极大值。③ 曲线的极大值 v_m 正比于 $T^{1/2}$, 因此曲线随温度升高而变得平坦。

10. 气体分子的三种速率

(1) 算术平均速率 $\bar{v}$

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \left(\frac{8RT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M_r} \right)^{1/2} \quad (1.11)$$

上式中 $f(v)$ 为(1.10)式中的分布函数

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi RT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2RT} v^2$$

(2) 根均方速率 $\sqrt{\bar{v}^2}$

$$\bar{v}^2 = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3RT}{M}$$

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad (1.12)$$

(3) 最可几速率 v_m

由 $\frac{df(v)}{dv} = 0$ 可得 $v_m = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} \quad (1.13)$

比较上述三式可知

$$\sqrt{\bar{v}^2} > \bar{v} > v_m \quad (1.14)$$

11. 平均自由径与碰撞频率

容器 V 内若总共有 N 个 B 分子, 每一个分子在每秒内与其它 B 分子的碰撞次数 Z'_{B-B} 为

$$Z'_{B-B} = \frac{\sqrt{2} \bar{v} \pi d_B^2 N}{V} \text{ 次秒}^{-1} \quad (1.15)$$

上式中 d_B 为 B 分子的碰撞直径。

在单位容器中, B 与 B 分子间的总碰撞频率 Z_{B-B} 为

$$Z_{B-B} = \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right) Z'_{B-B} = 2 \left(\frac{N}{V} \right)^2 d_B^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \text{ 次秒}^{-1} \text{米}^{-3} \quad (1.16)$$

因 $\frac{N}{V} = \frac{P}{RT}$, 故 Z_{B-B} 正比于 P^2 。

若容器中具有二种混合气体分子 B 与 O, 一个 B 分子与其它 O 分子在单位时间内的碰撞频率 Z'_{B-O} 为

$$Z'_{B-O} = \pi d_{BO}^2 \bar{v}_{BC} \left(\frac{N_C}{V} \right) = \pi \left(\frac{d_B + d_C}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \left(\frac{N_C}{V} \right) \text{ 次秒}^{-1} \quad (1.17)$$

在单位时间单位体积容器中, 二种不同分子间的碰撞频率 Z_{B-C} 为

$$Z_{B-C} = Z'_{B-O} \left(\frac{N_B}{V} \right) = \pi \left(\frac{d_B + d_C}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \left(\frac{N_C}{V} \right) \left(\frac{N_B}{V} \right) \text{ 次秒}^{-1} \text{米}^{-3} \quad (1.18)$$

分子在两次连续碰撞间所走的路程称为自由径, 将所有不同数值的自由径取平均值称为平均自由径 $\bar{l}$

$$\bar{l} = \frac{\bar{v}}{Z'} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_B^2} \left(\frac{V}{N} \right) = \sqrt{2} \pi d_B^2 \left(\frac{RT}{P} \right) \text{ m/s} \quad (1.19)$$

气体分子碰撞在单位面积器壁上的碰撞频率为

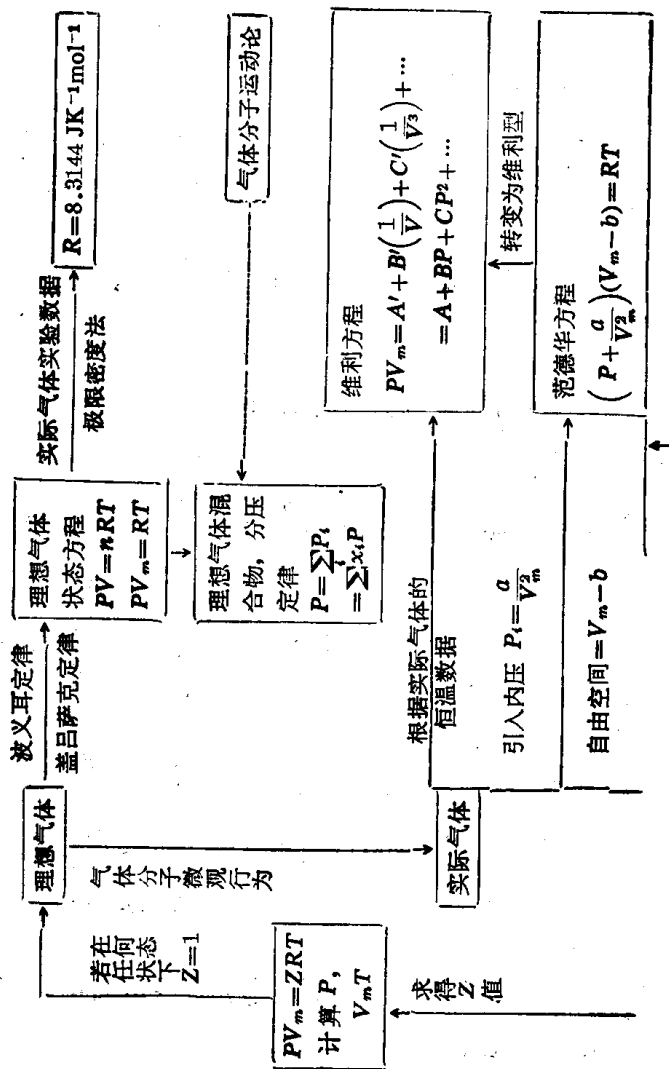
$$Z = \frac{P}{(2\pi m RT)^{1/2}} \text{ 次秒}^{-1} \text{米}^{-2} \quad (1.20)$$

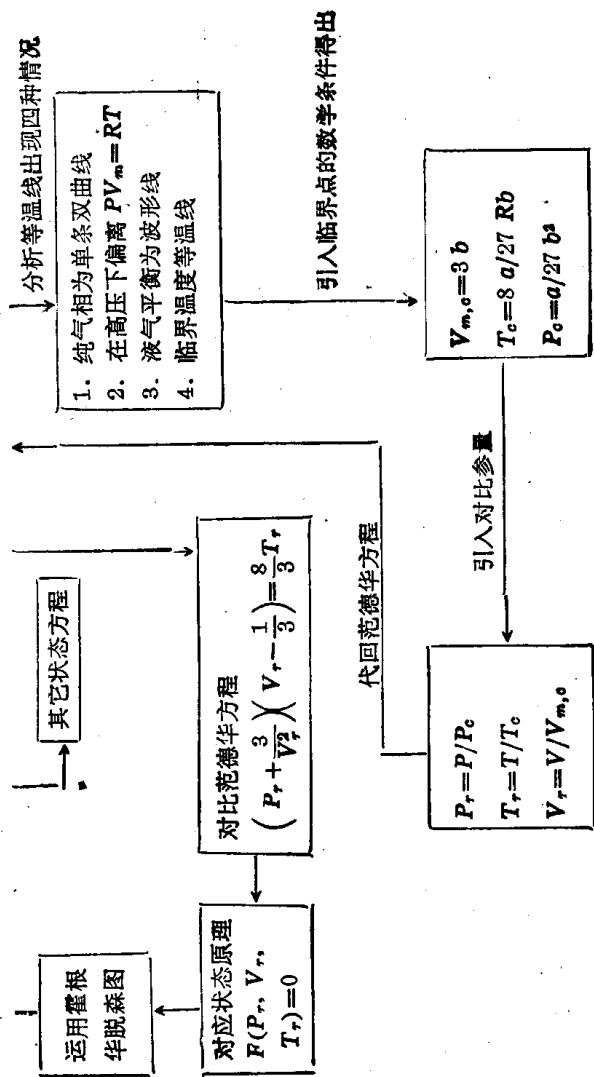
若器壁上小孔面积为 A_0 (小孔直径 $\ll$ 自由径), 则从小孔逃逸出气体的速率 (隙流速率)

$$\text{隙流速率} = Z A_0 = \frac{P A_0}{\sqrt{2 \pi m RT}} \quad (1.21)$$

二、教与学的一般思路

1. 宏观平衡态





2. 微观模型与麦克斯韦速率分布

