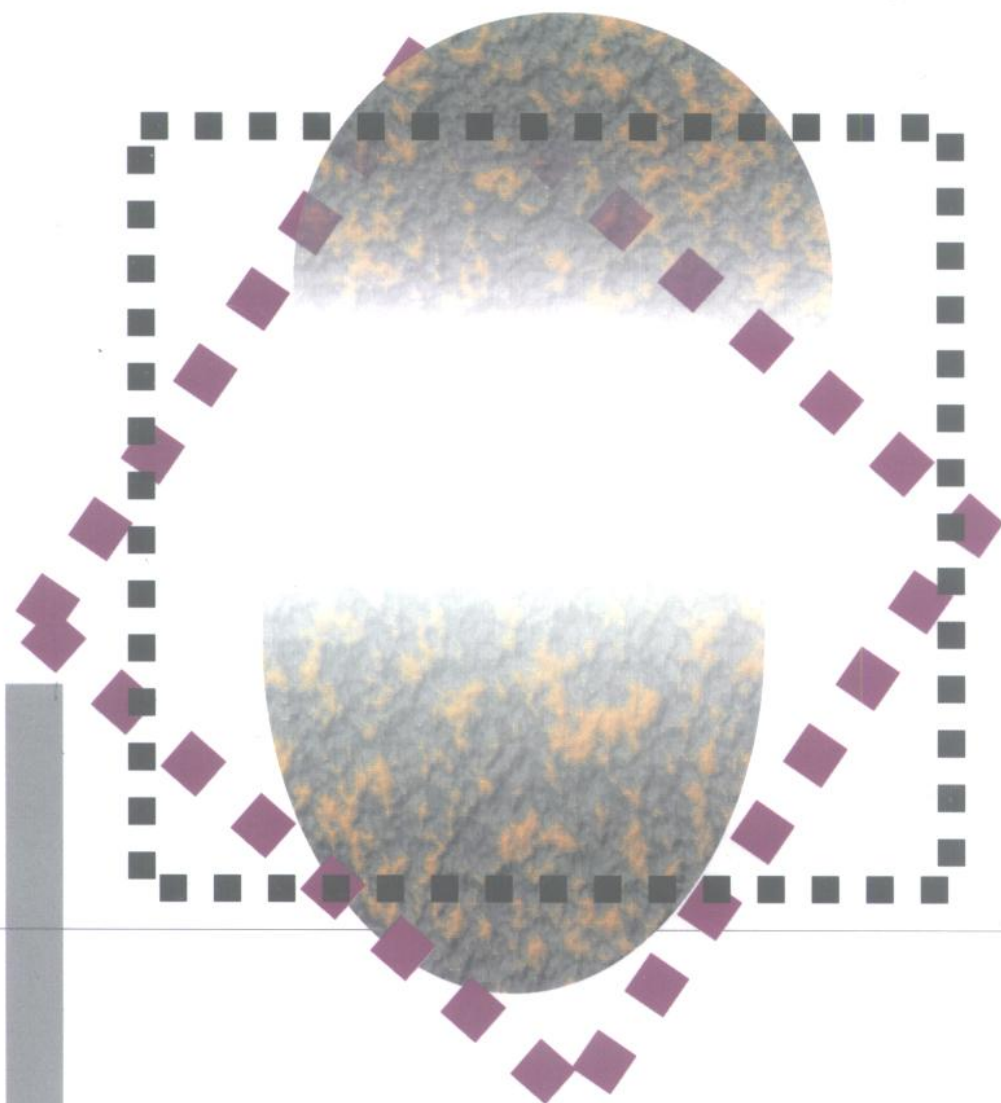


高等院校选用教材系列

物理化学复习引导

卫永祉 肖顺清 编著



科学出版社

O64
W60

445533

物理化学复习引导

卫永社 肖顺清 编著



00445533

科学出版社

1999



内 容 简 介

DE45/27

本书根据高等工业学校物理化学教学基本要求编写,以基本概念、原理为主要内容,以思考题为主体,解决学生学习中经常出现的错误和疑难问题。全书涉及物理化学的各个方面,重点突出本学科的基本思想和方法。

本书可供工科化学化工类各专业本科、专科学生参考,也可供高校教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学复习引导/卫永祉,肖顺清编著.-北京:科学出版社,1999.8
(高等院校选用教材系列)

ISBN 7-03-007537-4

I. 物… II. ①卫…②肖… III. 物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 17420 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

科地五印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999年8月第 一 版 开本: 787×1092 1/16
1999年8月第一次印刷 印张: 10 1/4
印数: 1—3 000 字数: 231 000

定价: 16.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

序

物理化学作为化学化工类各专业的一门骨干课程,受到学生的普遍重视,但由于其理论内容较为抽象,不少初学者觉得难以深入理解和掌握,遇到难题常感到无从下手。加以为了培养能力,减少学时,强调自学,因为只有通过自己钻研思考,才能真正学到手,因而在学习基本教材的同时,很需要有一本能引导他们自学的辅助教材。《物理化学复习引导》一书正是这样一本很好的辅助教材。

物理化学这门基础理论课,是对物理化学有关的自然现象的高度概括和抽象,许多内容逻辑性很强,乍看似乎庞杂的理论体系,实际上往往只是少数几个定律、原理和概念在不同条件下的应用、演绎或延伸。因而理清这一理论体系的主次关系及其有机联系,就会逐步在头脑中形成层次分明的清晰概念,从而学到有关的科学方法,这样下去才能逐步做到运用自如,以至于融会贯通。而要达此目的,就必须经过反复多次的学习、思考、练习才能逐步做到。

学习的多次反复性是学好物理化学课程的关键,正是适应这一认识规律,本书将一些基本定义、定律和公式等基本内容,条理清楚地摘要列出,并加以简明扼要的说明,使得有关的理论系统一目了然,起到画龙点睛的作用。这对于基本内容的反复学习、思考,掌握要领,达到理清整个理论体系的精髓,并逐步做到融会贯通是十分必要的。

由于物理化学的高度概括性,其主要内容科学地概括在一些重要原理、公式的物理概念中,所以要学好物理化学的关键,就在于通过思考深入理解和掌握这些基本概念。要学好物理化学课程,特别强调做习题的重要性。其实许多习题之所以被认为难度大,就因为头脑中还没有形成一个清晰的概念,而做题也正是为了加深对基本概念的理解。本书正是以对基本概念的思考,以思考题为主线展开的,可谓切中要害,抓住了学好本课程的关键。

从将来在实际工作中的应用来看,工程设计等方面固然离不开定量的计算,但在分析和解决生产实际问题中,更常用到的却是基本概念。同时,思考题侧重于对基本概念的思考,避开了繁杂的计算,更能集中精力于对基本概念的理解,这对掌握物理化学的要领,起到事半功倍的效果。由此可见,思考题在本课程学习中的重要意义。

作者积多年的教学经验,根据“高等工业学校物理化学课程教学基本要求”,将历届学生易出现的错误和易产生的疑难问题,以及易忽视的关键概念等编入思考题中,由浅入深,内容丰富多彩。有些题目出得相当巧妙,独具匠心,能唤起学生的浓厚兴趣,激发其创新精神。有些题目有相当的深度,可引导他们进入深层次的领会,有助于因材施教。

当然,正如书中指出的,本书毕竟是一本辅助教材,必须在学习基本教材的基础上,才能更好地发挥本书的引导作用。

以上几句难以表达本书的全部奥妙。

宋世谟

1999年3月于天津

前 言

物理化学是化学化工各专业的一门重要的基础课，又是一门相对较难学习的课程，其主要表现在概念的理解，定理、公式的使用条件不易掌握，初学者常常提不出问题，完成习题困难者大有人在。而各类物理化学教材限于篇幅等诸多原因，不可能举更多实例帮助学生解除学习中的困惑。因此加强对物理化学课的辅导和答疑应是教学中的一个重要的环节。本书通过不同的形式，从不同的角度引导初学者加深对物理化学基本原理、基本概念的理解，通过各种题目对有关问题进行分析、引伸、补充，达到初步掌握物理化学中的基本概念、基本方法的目的。

本书是在过去十多年积累的教学资料的基础上，根据“高等工业学校物理化学课程教学基本要求”编写的。思考题是本书的主体，不少题目是来源于学生学习时常出的错误和答疑时提出的问题。思考题重在对基本原理的理解，基本定理、公式的应用，大多数题目不需要使用计算器即可完成，避免了繁杂的计算。思考题后的自我检查题可以满足训练和自我测验的需要。完成自我检查题的时间以 50 分钟至 1 小时为宜，其中 (B) 卷的难度相对较大，个别章节需用 80 分钟。每章的最后给出了题目的解答或简要说明，供参考。希望读者不要依赖答案，尽可能靠自己的分析、思考求得解决。

应当强调的是，本书并未对物理化学的所有原理作详尽、准确的阐述，仅是复习时的引导，对物理化学的计算技巧和能力等方面的问题也涉及不多，因此使用本书时，切不可将教材束之高阁，舍本逐末。

本书在编写过程中主要参考了天津大学、大连理工大学、南京大学编写的《物理化学》教材及习题解，也采用了一些国内外书籍中的题目。要一一列出每个题目的来源是困难的，在此谨向所引用资料的各位作者致谢。所引题目在本书若有引人入胜之处，当归功于所引用之书诸作者，若有味同嚼蜡之感，则责在编著者。书中错误和不妥之处，在所难免，诚请读者赐教，不胜感激。

本书由卫永祉撰写第一至六章并负责全书的编排，肖顺清撰写第七至十一章。全书承蒙大连理工大学傅玉普教授审阅并提出了宝贵的修改意见，四川大学化工学院物理化学教研室许多教师对本书提出了中肯的意见，不少读者对本书的初稿亦提出了许多有益的建议，在此一并表示衷心感谢。

最后，衷心感谢天津大学宋世谟教授在百忙中为本书作序。

编者

1999 年 3 月于成都

目 录

第一章	流体的 pVT 性质	1
第二章	热力学第一定律	8
第三章	热力学第二定律	24
第四章	多组分系统热力学	40
第五章	化学平衡	54
第六章	相平衡	71
第七章	电化学	88
第八章	统计热力学初步	111
第九章	表面现象	122
第十章	化学动力学基础	131
第十一章	胶体化学	152

第一章 流体的 pVT 性质

一、内容提要

在由大量微观粒子聚集而成的物质世界中,气态是我们所熟悉的三种常见的聚集态之一。

本章主要有两个部分,分别讨论了理想气体和实际气体的 pTV 行为及其计算方法,同时也涉及到液体的一些性质。

1. 理想气体

在任何温度,任何压力下均服从理想气体状态方程的气体称为理想气体。从微观上讲,分子间除碰撞外无相互作用力,分子本身不占几何空间(即其他分子不可入的体积效应)是理想气体微观模型的两个最基本的特征。根据理想气体的状态方程不仅可以计算 pTV 变化,还可以计算理想气体的其他性质如 ρ, M 等。

理想气体混合物应服从道尔顿(J. Dalton)分压定律和阿马格(Amagat)分体积定律。分压和分体积的定义如下:

$$p_B \stackrel{\text{def}}{=} y_B p$$
$$V_B \stackrel{\text{def}}{=} y_B V$$

式中 y_B 为 B 组分的摩尔分数。这两个定义不仅适用于理想气体,也适用于非理想气体,但非理想气体的分压不满足道尔顿分压定律,分体积也不服从阿马格分体积定律。

2. 实际气体

实际气体不服从理想气体状态方程,这是因为实际气体的分子间存在相互作用力,分子也占有几何空间的缘故。

实际气体的 pVT 行为的计算可用公式和图解的方式进行。

(1)在低压下,用理想气体状态方程作近似计算,这时要求气体的温度较高。也可以用范德华方程或 R-K 方程计算。

(2)在中压和中压以上,可用范德华方程(或其他方程)及用压缩因子图计算。

维里方程在许多理论问题的讨论中有重要的意义。所有实际气体的状态方程当其压力趋于零时,都应还原成理想气体状态方程。

3. 流体的两个重要性质

(1)饱和蒸气压

在指定的温度下气液平衡共存时,液体上方蒸气的压力称为该液体在该温度下的饱和气压,用符号 p^* 表示。蒸气压与物质的性质有关,对纯物质而言, $p^* = f(T)$ 。

(2)临界现象

在纯物质的 $p-V$ 图上,气液密度及其他性质相同的点称为临界点。这点处的温度称为临界温度 T_c ,是使气体液化的最高温度;在临界温度时,使气体液化所施加的最小压

力称为临界压力 p_c , 临界点的摩尔体积称为临界摩尔体积 (V_c)。这是物质性质的一组重要参数。

4. 对应状态原理及压缩因子图

实验证明, 当各种气体有两个对比参数相同时, 则第三个对比参数大体具有相同的数值。这就是对应状态原理, 即 $f(p_r, V_r, T_r) = 0$ 。式中 $p_r = p/p_c$, 称为对比压力; $V_r = V_m/V_{c,m}$ 称为对比体积; $T_r = T/T_c$, 称为对比温度。根据对应状态原理, 可作出压缩因子图。由于各种气体在相同的对应状态下, 压缩因子也几乎相同, 因此, 可以通过压缩因子图计算实际气体的 p, V, T, ρ 等。

二、主要公式及使用条件

1. 理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad (1-1a)$$

$$pV_m = RT \quad (1-1b)$$

此式适用于理想气体, 对低压下的实际气体也可近似使用。

2. 道尔顿分压定律

$$p = \sum_B p_B \quad (1-2)$$

适用于理想气体混合物。式中 p_B 为组分 B 在与混合气体具有相同的温度、体积的条件下单独存在的压力。

3. 阿马格分体积定律

$$V = \sum_B V_B \quad (1-3)$$

适用于理想气体混合物。式中 V_B 为组分 B 在与混合气体具有相同的温度、压力条件下单独存在时的体积。

4. 混合物的平均摩尔质量

$$\langle M \rangle = \sum_B x_B M_B \quad (1-4)$$

5. 范德华方程

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (1-5a)$$

$$(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT \quad (1-5b)$$

适用于压力在几个 MPa 以下的实际气体, 式中 a, b 为气体性质所决定的常数。

6. 维里方程

$$pV_m = RT + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots \quad (1-6a)$$

$$pV_m = RT + B_2' p + B_3' p^2 + \dots \quad (1-6b)$$

适用于实际气体, 式中 B_2', B_3' 等是维里系数。

7. 压缩因子

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{pV_m}{RT} \quad (1-7)$$

Z 的大小表明实际气体与理想气体的差异,对理想气体 $Z=1$ 。

8. 临界参数与范德华常数的关系

$$a = 27R^2 T_c^2 / 64 p_c \quad (1-8a)$$

$$b = RT_c / 8 p_c \quad (1-8b)$$

$$V_c = 3b \quad (1-9a)$$

$$T_c = 8a / 27Rb \quad (1-9b)$$

$$p_c = a / 27b^2 \quad (1-9c)$$

三、思考题

1. 以下说法对吗? 为什么?

1) 根据理想气体状态方程, $R = pV_m/T$, 因此只须在压力较低时测定一组实际气体的 p, V_m, T 值, 就可以得到普适气体常数 R 了。

2) 因为范德华方程式的两个常数 a, b 分别校正了气体分子间的相互作用力和分子占有的几何空间, 使用时不再受其他条件的限制。

3) 由于实际气体的分压与总压之间也有 $p = \sum p_B$ 的关系, 所以说道尔顿分压定律也适用于非理想气体。

4) 临界温度是气体可以被液化的最高温度。

5) 当气体的温度降到临界温度以下时, 气体就一定会液化。

6) 根据对应状态原理, 对比态方程

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

适用于任何气体。

7) 在临界点, 饱和液体与饱和蒸气具有相同的 p, T 值, 所以它们具有相同的 V_m 。

8) 理想气体的 $Z=1$ 。所以当气体的 $Z=1$ 时, 该气体必定是理想气体。

9) NH_3 的 $p_c = 11.25\text{MPa}$, 当气态 NH_3 的压力达到 12.00MPa 时, 就一定会液化。

10) 温度一定时, 当一个容器中的水越多时, 水蒸气的压力也越大。

2. 填空

1) 理想气体分子最基本的特征是_____和_____, 当温度越_____, 压力越_____时, 一切实际气体的行为就越接近理想气体。

2) 理想气体的 $(\partial p / \partial V)_T =$ _____, $(\partial T / \partial p)_V =$ _____, $(\partial V / \partial T)_p =$ _____。

3) 等容压力系数 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, 理想气体的 $\beta =$ _____; 范德华气体的 $\beta =$ _____, 服从 $pV = nRT + nbp$ (b 为常数) 的气体的 $\beta =$ _____。

4) 等压膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 。理想气体的 $\alpha =$ _____; 范德华气体的 $\alpha =$ _____。

_____, 服从 $pV = nRT + nbp$ (b 为常数) 的气体的 $\alpha =$ _____。

5) 设空气的组成可近似地取为: $y(\text{O}_2) = 21\%$, $y(\text{N}_2) = 79\%$, 在 100kPa 的压力下, 空气中氧气的分压 $p(\text{O}_2) =$ _____ kPa , 氮气的分压 $p(\text{N}_2) =$ _____ kPa 。1mol 处于标准状况的空气中氧气的分体积 $V(\text{O}_2) =$ _____ m^3 , 氮气的 $V(\text{N}_2) =$ _____ m^3 。设空气可按理想气体处理。

N_2	H_2
$T \quad p$	$T \quad p$
1dm^3	3dm^3

图 1-1

6) 如图 1-1 所示, 一有隔板的容器中分别装有温度、压力相同的 1dm^3 氮气和 3dm^3 氢气。二者均可视为理想气体。当隔板抽开后, 混合气体中两气体的分压 $p(\text{N}_2) =$ _____, $p(\text{H}_2) =$ _____; 摩尔分数 $y(\text{N}_2) =$ _____, $y(\text{H}_2) =$ _____。

7) 碘在 137°C 时的蒸气压为 26.66kPa , 被碘饱和的压力的压力为 100kPa , 在此温度和总压下, 混合气中空气的摩尔分数 $y =$ _____。

8) 当用压缩因子 $Z = pV_m/RT$ 来讨论实际气体时, 若 $Z > 1$, 则表示该气体 _____。

9) 在临界点处 $(\partial p / \partial V)_T =$ _____; $(\partial^2 p / \partial V^2)_T =$ _____。

10) 在恒定 100°C 下, 用 101.325kPa 的压力对气缸内的饱和水蒸气进行压缩, 当缸内的容积减至原来的 $1/2$ 时, 缸内水蒸气的压力为 _____ kPa 。

3. 为什么在压力趋于零的极限条件下, 各种实际气体均具有理想气体行为?

4. 当温度为 T 时, 在体积恒定的容器中有 A, B 二组分混合理想气体, 其分压及分体积分别为 p_A, p_B, V_A, V_B 。若又向容器中加入一定量的另一种理想气体 C, 试问组分 A 和 B 的分压、分体积是否保持不变。

5. 对于一定量的组成不变的气体, 试证:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$$

6. 已知体膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 恒温压缩系数 $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, 恒容压力系数 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, 试证: $\alpha = \chi \cdot \beta \cdot p$

自我检查题

1. 选择题

1) 在恒定温度下, 向一个容积为 2dm^3 的抽空的容器中, 依次充入始态为 100kPa , 2dm^3 的 N_2 和 200kPa , 1dm^3 的 Ar。若两种气体均可视为理想气体, 那么容器中混合气体的压力为

a) 300kPa

b) 200kPa

c) 150kPa

d) 100kPa

2) 在 25°C 时, A, B 两个抽空的容器中分别装入 10g 和 20g 水。当达到气液平衡时, 两个容器中的水蒸气压力分别为 p_A 和 p_B , 那么二者的关系是

- a) $p_A > p_B$ b) $p_A = p_B$ c) $p_A < p_B$ d) 不能确定
- 3) 气体被液化的必要条件是
- a) 气体温度低于沸点 b) 气体温度不高于临界温度
- c) 气体压力大于临界压力 d) 气体温度小于波义耳温度
- 4) 当实际气体处于波义耳温度时, 只要压力较低, 则有
- a) $pV < nRT$ b) $pV = nRT$ c) $pV > nRT$ d) $pV \rightarrow 0$
- 5) 在 0°C , 101.325kPa 下, 若 CCl_4 ($M = 154\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的蒸气可近似作为理想气体, 则密度为
- a) $4.52\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ b) $6.87\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ c) $3.70\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ d) $3.44\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$

2. 填空

- 1) 在恒压下, 为了将某容器中 300K 的气体赶出 $1/6$, 需将容器 (设容积不变) 加热到 _____ K 。
- 2) 合成氨生产的原料气氮和氢的摩尔比为 $1:3$, 则该混合气体的平均摩尔质量 (M) = _____ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
- 3) 若某实际气体在一定的条件下其分子间力可以忽略, 但分子本身占有一定的空间, 则其状态方程可以表示为 _____。
- 4) 恒温时测定了一系列低压下的某气体的 p, V_m 值, 则可在 _____ 图上用外推法求取气体常数 R 的准确值。
- 5) 已知 CO_2 的临界温度为 30.98°C , 临界压力为 7.375MPa 。当该气体的对比参数 $T_r = 1.1$, $p_r = 0.75$ 时, 从压缩因子图上查得此对应状态下的 $Z = 0.77$, 则此气体的 $V_m =$ _____ $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
3. 于 100kPa , 25°C 时, 将干燥空气 15.0dm^3 鼓泡通入水中, 经充分接触后气泡逸出水面, 气泡里的气体可以认为被水所饱和。当气体全部通过后, 经称重发现水减少了 0.01985mol 。试计算 25°C 时水的饱和蒸气压及逸出水面的潮湿空气的体积。
4. 装氧气的钢瓶体积为 20dm^3 , 温度在 15°C 时压力为 10.1325MPa , 经使用后压力降到 2.55313MPa , 问用去了多少千克氧气?
- 1) 用理想气体状态方程计算
- 2) 用范德华方程式计算 (O_2 的 $a = 0.1378\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$, $b = 3.183 \times 10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
- 3) 用压缩因子图计算 (O_2 的 $T_c = 154.8\text{K}$, $p_c = 5.043\text{MPa}$)
5. 试证范德华气体的波义耳温度 $T_B = a/Rb$ 。

参考解答

思考题

1. 1) 错
- 2) 错 范德华方程只能在中压以下的范围适用
- 3) 错
- 4) 对
- 5) 错 还须达到一定的压力

- 6)错 这是由范德华方程得到的对比态方程,故只适用于范德华气体
 7)对
 8)错 理想气体在任何压力下的 Z 都为 1
 9)错 必须在临界温度以下。
 10)错 蒸气压与水量无关。
- 2.1)分子间除碰撞外无相互作用力,分子不占几何空间,高,低
 2) $-p/V, T/p, V/T$
 3) $1/T, nR/p(V-nb), 1/T$
 4) $1/T, R(pV_m - a/V_m + ab/2V_m^2)^{-1}, R/pV_m$
 5) 21; 79; 4.704×10^{-3} ; 19.70×10^{-3}
 6) $0.25p, 0.75p, 0.25, 0.75$
 7) $y(I_2) = p(I_2)/p = 26.66\text{kPa}/100\text{kPa} = 0.2666, y(\text{空气}) = 0.7334$
 8)不易被压缩
 9) 0, 0
 10)饱和蒸气压与液体的量无关, 仍为 101.325kPa
3. 当压力趋于零时, 气体占有的空间极大, 分子占有的空间与之相比完全可以忽略不计。
 又因分子间距离很大, 分子间的相互作用势能也趋于零, 能满足理想气体行为。
4. 因系统恒温、恒容, 所以 C 组分气体的加入会改变系统物质的总的量, 因而改变总压, 不改变 A, B 两组分的分压。根据分体积的定义, $V_B = y_B V$, 由于总体积 V 不变, 而加入 C 组分后会使 y_A, y_B 减小, 所以 A, B 组分分体积会减小。
5. 证明: 对于一定量组成不变的气体, 其物态方程可以表示为 $p = f(T, V)$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV$$

在恒压下有 $dp=0$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$$

6. 证明:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \left[- \frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T} \right] = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right] = p \cdot \beta \cdot \chi$$

自我检查题

- 1.1)b) 2)b) 3)b) 4)b) 5)b) $\left(\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT}\right)$
 2.1) 360K 2) 8.516 3) $pV_m = RT + bp$ (b 为常量) 4) $pV_m \sim p$ 5) 3.87×10^{-4}
 3. 解: 原干燥空气的量为 n_1

$$n_1 = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \text{Pa} \times 15.0 \times 10^{-3} \text{m}^3}{8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{K}} = 0.6051 \text{mol}$$

带出水的量 $n_2 = 0.01985 \text{mol}$, 在潮湿空气中的 y_2 为

$$y_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0.01985 \text{ mol}}{0.6051 \text{ mol} + 0.01985 \text{ mol}} = 0.03176$$

$$p^*(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{H}_2\text{O}) = p \cdot y_2 = 1000 \text{ kPa} \times 0.03176 = 3.176 \text{ kPa}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.6250 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{100.0 \text{ kPa}} = 15.49 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

4.1) 2.03 kg 2) 2.30 kg 3) 2.17 kg

5. 证明: 范德华方程为 $pV_m = \frac{V_m RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p V_m}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{\partial p V_m}{\partial V_m} \right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \\ &= \left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{V_m RT}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \\ &= \left[\frac{-bRT}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

在 $T = T_B$ 时, $\left(\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right)_{T, p \rightarrow 0} = 0$, 又因 $p \rightarrow 0$ 时有 $V_m \rightarrow \infty$, $V_m - b = V_m$

$$\frac{a}{bRT_B} = \frac{V_m}{V_m - b} = 1$$

$$T_B = \frac{a}{bR}$$

第二章 热力学第一定律

一、内容提要

热力学是建立在大量科学实验和生产实践基础上的宏观理论。热力学研究的对象是含有大量微观粒子的宏观系统。热力学三大定律作为热力学研究的基础,讨论了能量相互转化的规律,进而得到各种变化自动进行的方向和限度。热力学利用系统的宏观热力学性质的增量来解决有关的各种问题,这就是通常所说的状态函数方法。本章从基本概念、术语及热力学第一定律出发,讨论了各种变化过程的能量变化及其计算问题。

1. 基本概念及术语

(1) 系统与环境

系统是热力学研究的对象;环境则是与系统有关的外物。所谓有关是指环境能与系统发生能量与物质的交换,对系统施加影响。按照系统与环境的关系可将系统分为隔离系统,封闭系统和敞开系统。

(2) 性质与状态

所谓性质是系统的宏观热力学性质,是用来描述系统状态的物理量,是系统中大量粒子的微观性质的统计平均。状态则是宏观性质的总体表现。性质由系统的状态决定,状态一定,系统的所有宏观性质也就唯一地确定了,与变化的方式无关,所以又称性质为状态函数。

热力学性质可以分为广度性质和强度性质。

描述系统的状态并不需要将所有的热力学性质一一列出,对于均相组成不变的封闭系统只须两个独立的强度性质确定之后,所有的强度性质均被确定,若物质的量也已知,则所有的性质也都被确定下来。

本书讨论的系统是处于热力学平衡态的系统。

(3) 过程与途径

系统所发生的变化称为过程,变化的具体步骤(或方式)称为途径。

(4) 热和功

热和功是系统状态变化时与环境交换能量的两种形式,并且由环境受到的影响(变化)来显示,计算时应以环境在过程中的实际得失为基准。

热和功的正负表示了能量传递的方向,系统吸热, $Q > 0$, 系统做功, $W < 0$ 。

(5) 热力学能和焓

热力学能是系统内部能量的总和,其变化值可以从绝热做功的方式度量,但绝对值无法确定。对封闭系统

$$\Delta U \stackrel{\text{def}}{=} W_{\text{绝热}} \quad (2-1)$$

热力学能是系统的宏观热力学性质,属广度性质,单位是焦尔。

焓的定义如下:

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV \quad (2-2)$$

也是一个状态函数,但物理意义不明确。

对均相组成不变的封闭系统, $U = f(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

对于理想气体,由于分子间除碰撞外无相互作用,所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2-3)$$

即,理想气体的热力学能仅是温度的函数,同样,焓也仅是温度的函数。

2. 热力学第一定律

热力学第一定律的本质是能量守恒,可表达为“第一类永动机是不能造成的。”数学表达式为:

$$\Delta U = Q + W \quad (2-4)$$

3. 关于过程热的计算

热力学研究的过程可分为三种类型即单纯 pVT 变化,相变化和化学变化。

(1) 恒容热和恒压热

由于热是与途径有关的量,所以计算过程热时必须说明是在什么样的途径中,由于恒容和恒压过程有特殊的意义,所以本章主要讨论这两个过程,其他过程讨论原则相同。

恒容热是系统体积不变, $W' = 0$ 时系统与环境交换的热。这时的热容称为恒容热容 ($C_V = (\partial U / \partial T)_V$)。恒容热可用 $Q_V = \Delta U$ 和 $\delta Q_V = nC_{V,m}dT$ 计算。

恒压热是系统压力不变, $W' = 0$ 时系统与环境交换的热。这时的热容称为恒压热容 ($C_p = (\partial H / \partial T)_p$)。恒压热可用 $Q_p = \Delta H$ 和 $\delta Q_p = nC_{p,m}dT$ 计算。

恒压热容与恒容热容之间存在如下关系

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2-5)$$

对理想气体,有

$$C_p - C_V = nR \quad (2-6)$$

(2) 相变热

系统中物理性质和化学性质完全相同的部分称为相。物质从一个相转移到另一个相的过程称为相变化。在恒定的温度及压力(通常是该温度的平衡压力)下及 $W' = 0$ 的条件下,一定量的物质在相变过程中与环境交换的热称为相变热,又叫相变焓。用 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T)$ 表示单位物质的量的 B 在温度 T 时由 α 相转移到 β 相的相变焓,称为 B 的摩尔相变焓。

纯物质的正常相变热可从手册中查到。

相变焓受温度的影响(通常因压力的影响很小而忽略压力影响)可用下式计算

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_2) = \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT \quad (2-7)$$

式中 $\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(\beta) - C_{p,m}(\alpha)$ 。应当注意的是 T_2 温度下的相变平衡压力与 T_1 温度的平衡压力不同。

(3) 化学反应热

化学反应热的计算是物理化学的一个重要部分,是热力学第一定律在化学中的重要应用。了解化学反应热对于合理利用能源、稳定化工单元操作有重要的意义,而且反应热数据对于计算反应的平衡常数及其他热力学函数也都有重要的作用。

① 化学反应计量方程式

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

式中 ν_B 为化学计量数,对产物 ν_B 为正,对反应物 ν_B 为负。

② 反应进度

$$\xi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\nu_B} (n_B(\xi) - n_B(0)) \quad (2-8a)$$

$$d\xi = dn_B / \nu_B \quad (2-8b)$$

③ 反应的焓变与热力学能变

化学反应热是指在等温, $W' = 0$ 的条件下,反应过程中系统与环境交换的热。若该反应又在等压条件下,则称为恒压热,也就是反应的焓变,记为 $\Delta_r H$;若该反应是在等容条件下,则为恒容热,也就是反应的热力学能变,记为 $\Delta_r U$ 。若反应进度为 1mol,则

$$\text{反应的摩尔焓变: } \Delta_r H_m = \Delta_r H / \Delta \xi$$

$$\text{反应的摩尔热力学能变: } \Delta_r U_m = \Delta_r U / \Delta \xi$$

④ 标准摩尔反应焓变

当反应系统的各物质都处于标准态时,反应的摩尔焓变称为标准摩尔反应焓变,用 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示。

关于标准态,在热力学中是表达热力学函数和计算其变化的基础,这里只列出气体和纯凝聚态的标准态的规定。

气体:在标准压力 $p^\ominus$ 及温度 T 时具有理想气体性质的纯气体。

纯液体或纯固体:在标准压力 $p^\ominus$ 及温度 T 时的纯液体或纯固体。

标准态的压力规定为 $p^\ominus = 100\text{kPa}$,温度无具体的规定。现在大多数文献所列的热数据温度常为 298.15K。

⑤ 标准摩尔生成焓

在温度为 T 时,由参考状态的单质生成物质 B 时的标准摩尔反应焓变称为物质 B 的标准摩尔生成焓,用 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \text{相态}, T)$ 表示。这里要求生成反应中 B 的化学计量数 $\nu_B = +1$ 。

⑥ 标准摩尔燃烧焓

在温度 T ,物质 B 完全氧化生成相同温度下指定产物时的标准摩尔反应焓变,称为物质 B 的标准摩尔燃烧焓,用 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \text{相态}, T)$ 来表示。这里要求氧化反应中 B 的化学计量数 $\nu_B = -1$ 。完全氧化是指反应后的产物为指定的产物和相态,如 $\text{H}_2\text{O}(l)$, $\text{CO}_2(g)$ 等。

化学反应热的计算除利用公式外,常常需要根据状态函数的性质,设计合理的途径来

计算。

4. 体积功的计算

体积功的计算原则是按定义。由于功是与途径有关的量,所以必须以实际过程中系统反抗环境的压力带来的体积变化来计算,即

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV \quad (2-9)$$

对于可逆过程,由于 $p = p_{\text{环}} + dp$,所以可用系统的压力代替环境的压力来计算体积功。

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2-10)$$

将上述原则用于各种系统的各种实际过程,就会得到具体的计算公式,使用时务必不要忘记公式的使用条件。

可逆过程是物理化学中一个重要的概念,应当正确理解。

对于理想气体的绝热可逆过程的理解应把握两个方面的问题,其一是过程方程式的意义及其与理想气体状态方程的区别;其二是用它来计算过程末态的温度(或压力、体积),进而计算绝热功。

5. 节流过程

焦耳-汤姆逊实验是研究实际气体的性质的一个实验,节流过程是实际气体的恒焓过程。通过节流膨胀系数 $\mu_{JT} = (\partial T / \partial p)_H$ 可以确定节流后气体温度变化及其对实际气体行为作出解释。

二、主要公式及使用条件

1. 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W \quad (2-11a)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2-11b)$$

适用于封闭系统。

2. 恒容热与热力学能,恒压热与焓

$$dU = \delta Q_V = nC_{V,m}dT \quad (2-12a)$$

$$\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT \quad (2-12b)$$

适用于封闭系统的恒容, $W' = 0$ 的过程。

$$dH = \delta Q_p = nC_{p,m}dT \quad (2-12c)$$

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT \quad (2-12d)$$

适用于封闭系统的恒压, $W' = 0$ 的过程。