

报考研究生复习丛书

YAN

邵之三 编

JIU

SHENG

物理化学复习纲要

中国展望出版社

编辑说明

《报考研究生复习丛书》是为了帮助广大青年复习有关课程，应考硕士研究生，约请有丰富教学经验的教师，根据部颁教学大纲和报考研究生的要求而编写的。力求使同学们通过学习，进一步掌握本原理，明确基本概念，提高分析问题和解决问题的能力。本丛书可作为在校学生和社会青年的辅导读物，也可供有关教师和工程技术人员参考。

本丛书包括：《大学政治理论课纲要》、《大学英语复习指导》、《高等数学复习纲要》、《物理化学复习纲要》、《化工原理复习纲要》、《理论力学复习纲要》、《材料力学复习纲要》、《结构力学复习纲要》、《电工基础复习纲要》。

本套丛书由宋权、席庆义主编。

物理化学复习纲要

邵之三 编

中国展望出版社出版

(北京西城区太平桥大街4号)

合肥东方红印刷厂印刷

北京新华书店发行

开本 787×1092 毫米 1/32 9.8125印张

214千字 1985年10月 北京第1版

第1次印刷

1—10,000册

统一书号：7271·086

定价：2.00元

前 言

《物理化学复习纲要》是宋权、席庆义主编的《报考研究生复习丛书》之一，旨在帮助各类理工科大学生及有志于报考研究生的广大青年复习物理化学课程，进一步掌握本课程的基本原理、基本技能、提高分析问题和解题的能力。

本书共九章，系统概括了气体、热力学第一定律及其应用、热力学第二及第三定律、溶液及相平衡、化学平衡、统计热力学初步、电化学、表面现象和胶体化学、化学动力学等内容，并选编了典型例题和习题等，力图对读者有所帮助。

本书由邵之三编写，李承忠审阅。

由于我们水平有限，书中难免有不当之处，敬希读者批评指正。

编 者

一九八五年九月

目 录

第一章 气体

目的与要求	1
基本概念和基本定律	1
1.1 理想气体状态方程 1.2 实际气体及其状态方程	
1.3 临界状态和对比状态定律 1.4 压缩因子	
例题	5
习题	10

第二章 热力学第一定律及其应用

目的与要求	13
基本概念和基本定律	13
2.1 基本概念及术语 2.2 热力学第一定律 2.3 恒容热 (Q_V)、恒压热 (Q_P) 与焓 (H) 2.4 恒容热容 (C_V) 与恒压热容 (C_P) 2.5 相变热、溶解热和冲淡热 2.6 热力学第一定律对化学反应的应用—热化学 2.7 理想气体某些变化过程中 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 的计算 2.8 节流膨胀过程 2.9 热力学第一定律对稳流过程的应用	
例题	31
习题	42

第三章 热力学第二及第三定律

目的与要求	47
-------	----

基本概念和基本定律.....	48
----------------	----

3.1 热力学第二定律 3.2 焓函数 3.3 热力学第三定律和规定熵(S_T)、标准熵(S_T°) 3.4 自由能(F)及自由焓(G) 3.5 热力学基本方程和麦克斯韦关系式 3.6 偏摩尔量及化学位	
--	--

例题.....	65
---------	----

习题.....	76
---------	----

第四章 溶液及相平衡

目的与要求.....	83
------------	----

基本概念和基本定律.....	83
----------------	----

4.1 溶液组成表示法 4.2 理想溶液 4.3 理想稀溶液中溶剂和溶质的化学位 4.4 非理想溶液 4.5 稀溶液的依数性 4.6 分配定律 4.7 相律 4.8 单组份体系的相平衡 4.9 二组份体系的气-液平衡 4.10 二组份体系的液-液平衡 4.11 二组份体系的液-固平衡	
--	--

例题.....	105
---------	-----

习题.....	117
---------	-----

第五章 化学平衡

目的与要求.....	123
------------	-----

基本概念和基本定律.....	123
----------------	-----

5.1 化学平衡条件与化学反应等温式 5.2 平衡常数表示式 5.3 一些因素对平衡的影响 5.4 化学反应标准自由焓变(ΔG°)的计算	
---	--

例题.....	131
---------	-----

习题.....	140
---------	-----

第六章 统计热力学初步

目的与要求	146
基本概念和基本定律	146
6.1 基本概念 6.2 玻兹曼分布 6.3 配分函数	
6.4 热力学函数的统计热力学表述 6.5 最低能级的选择对热力学函数的影响	
例题	163
习题	172

第七章 电化学

目的与要求	175
基本概念和基本定律	175
7.1 法拉第电解定律 7.2 迁移数和离子淌度 7.3 电解质溶液的电导 7.4 柯尔劳许离子独立移动定律	
7.5 电解质的平均活度和平均活度系数 7.6 德拜-尤格尔极限公式 7.7 可逆电池的热力学 7.8 能斯特方程、电极电位和电池电动势 7.9 电极的种类 7.10 浓差电池 7.11 极化作用	
例题	197
习题	215

第八章 表面现象和胶体化学

目的与要求	220
基本概念和基本定律	220
8.1 表面自由焓和表面张力 8.2 弯曲表面现象	
8.3 润湿和铺展 8.4 吸附作用 8.5 表面活性物质	
8.6 分散体系的分类 8.7 胶体的光学性质 8.8 胶	

体的动力性质	8.9 胶体的电性质	8.10 憎液溶胶的胶团结构	8.11 憎液溶胶的稳定和聚沉	8.12 高分子化合物溶液
例题	247			
习题	254			

第九章 化学动力学

目的与要求	257
基本概念和基本定律	258
9.1 化学反应的速度	9.2 浓度对反应速度的影响
9.3 简单级数的反应	9.4 温度对反应速度的影响——阿仑尼乌斯公式
9.5 典型复杂反应	9.6 复杂化学反应速度的近似处理法
9.7 气体的双分子反应碰撞理论	9.8 位能面和过渡状态理论
9.9 单分子反应	9.10 链反应
9.11 溶液中反应	9.12 光化学反应
9.13 催化作用	
例题	285
习题	301

第一章 气体

目的与要求

能应用气体状态方程式及压缩因子图，对理想气体和实际气体的 p 、 V 、 T 等状态函数进行熟练的计算。

基本概念和基本定律

1.1 理想气体状态方程

1. 波义耳 (Boyle) 定律：在恒温条件下，一定量任何气体的体积与其压力成反比，即：

$$pV = \text{常数 (恒温)} \quad (1-1)$$

2. 盖·吕萨克 (Gay-Lussac) 定律：在恒压条件下，一定量任何气体的体积与其绝对温度成正比，即：

$$\frac{V}{T} = \text{常数 (恒压)} \quad (1-2)$$

3. 亚佛加德罗 (Avogadro) 定律：在相同的温度、压力条件下，各种气体在相同的体积中含有的分子数均相同，或在相同的温度、压力条件下，气体的体积 (V) 与其所含气体分子的摩尔数 (n) 成正比，即：

$$\frac{V}{n} = \bar{V} \quad (1-3)$$

式中 $\bar{V}$ 为气体之摩尔体积。

4. 理想气体状态方程

综合上述三个定律，理想气体 p 、 V 、 T 间可得出下列关系式，即理想气体状态方程：

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad p\bar{V} = RT \quad (1-4)$$

式中 R 为通用气体常数，其数值可因其选择的单位不同而不同，常用的有：

$$\begin{aligned} R &= 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,987 \text{ Cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

在任何压力及任何温度下皆服从式(1-4)的气体称为理想气体，实际气体只有在低压($p \rightarrow 0$)时，才符合理想气体行为，即 $(p\bar{V})_{p \rightarrow 0} = RT$ 。

5. 道尔顿(Dalton)分压定律：混合理想气体的总压力等于该混合气体中各组份气体的分压力之和，即：

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + \cdots = \sum_i p_i \quad (1-5)$$

式中 p_i 即为某组份气体之分压力，其意义为：在混合气体的温度下，某组份气体单独占有与混合气体相同体积时所具有的压力。

6. 阿马格(Amagat)分体积定律：混合理想气体的总体积等于该混合气体中各组份气体的分体积之和，即：

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + \cdots = \sum_i V_i \quad (1-6)$$

式中 V_i 即为某组份气体之分体积，其意义为：在混合气体的温度、压力条件下，某组份气体单独存在时所占有的体积。

1.2 实际气体及其状态方程

由于分子本身占有体积，以及分子间有相互作用能，因

此将理想气体状态方程使用到实际气体时,便产生了偏差。为避免偏差,对理想气体状态方程从压力 p 和体积 V 两方面进行修正,以得到适用于实际气体的状态方程,常见的有

1. 范德华方程

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

$$\text{或} \quad \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-7)$$

式中 a 、 b 为范德华常数,对不同的气体有不同的数值, a 的因次是 $\text{atm} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$, b 的因次是 $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. 维里型状态方程

$$pV = A + Bp + Cp^2 + \dots$$

$$\text{或} \quad pV = A' + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \dots \quad (1-8)$$

式中 A 、 B 、 C 或 A' 、 B' 、 C' 称为第一、第二、第三维里系数,它们都是温度的函数。

3. 其它状态方程

迭特夕 (Diefertci) 方程

$$p = \frac{RT}{V - b} \cdot e^{a/RTV^2} \quad (1-9)$$

$R-K$ (Redlich-Kwong) 方程

$$\left[p + \frac{a}{T^{0.5}V(V^2 + b)}\right](V - b) = RT \quad (1-10)$$

贝塞罗 (Berth lot) 方程

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{TV^2} \quad (1-11)$$

1.3 临界状态和对比状态定律

1. 临界状态：在实际气体的气液两相转变过程中，若高于某个温度之上，无论施加多大的压力，都不能使该气体液化，则称此温度为该气体的临界温度（ T_c ）；在临界温度时，使气体液化所需要施加的最小压力称为临界压力（ p_c ）；在临界温度、临界压力时的体积称为临界体积，（ V_c ），对于一摩尔物质，则称为临界摩尔体积（ $\bar{V}_c$ ）。当某物质处于 T_c 、 p_c 、 $\bar{V}_c$ 状态时，称该物质处于临界状态。对不同的物质，有不同的 T_c 、 p_c 、 $\bar{V}_c$ 值。

凡满足范德华方程的气体，其 T_c 、 p_c 、 $\bar{V}_c$ 与 a 、 b 值之间有如下关系式：

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$\bar{V}_c = 3b$$

且
$$\frac{RT_c}{p_c \bar{V}_c} = \frac{8}{3} = 2.667$$

2. 对比状态定律

定义：气体在 P 、 T 、 $\bar{V}$ 状态下的对比压力 π 、对比温度 τ 和对比体积 β 分别为：

$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad \tau = \frac{T}{T_c} \quad \beta = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c}$$

代入式（1-7），得

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2} \right) (\beta - 1) = 8\tau \quad (1-12)$$

上式称为范德华对比状态方程式，凡服从范德华方程的气体皆满足此式。

对比状态定律：不同气体在相同的对比压力 and 对比温度下，就会有相同的对比体积，此时气体的状态称为对比状态。

1. 4 压缩因子 (Z)

对于实际气体，特别对高压气体的计算，式(1-4)可修正为下列形式：

$$pV = ZnRT$$

$$\text{或} \quad \overline{pV} = ZRT \quad (1-13)$$

式中 Z 称为压缩因子，是 T 、 p 的函数，由对比状态定律可得：

$$Z = f(\pi \cdot \tau) \quad (1-14)$$

如果要求算实际气体之 p 、 V 、 T 值，只需把 p 、 T 转换成对应的 π 、 τ 值，再由荷根(Hougen)及华德生(Watson)普遍适用于任何气体的压缩因子图查得对应之 Z 值，代入式(1-13)即可进行计算求解。

例 题

例1. 求大气压力 p 随高度 h 的变化公式。设海平面处($h=0$)大气压力(p_0)为1atm，温度为 T 且不随高度之改变而变化。

解： 高度为 h 处的压力，即为此高度以上空气柱的总重量(单位面积上)

$$p = \rho gh$$

式中 ρ 为空气之密度， g 为重力加速度。不同高度之压力差为

$$dp = -\rho g dh$$

取负号是因为随着高度的增加压力下降，设空气符合理想气体行为，则由理想气体状态方程得 $\rho = \frac{pM}{RT}$ ， M 为摩尔质量。代入上式：

$$dp = -\frac{pM}{RT} g dh \quad \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh$$

由题给条件：

$$\int_{p_0}^{p_h} \frac{dp}{p} = \int_0^h -\frac{Mg}{RT} dh \quad \ln \frac{p_h}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}$$

$$\text{或} \quad p_h = p_0 e^{-Mgh/RT} = e^{-Mgh/RT}$$

当 $p_h = \frac{1}{2}p_0$ 即压力减少一半时，其 h 称为“半高度”，其值与 p_0 无关。以 $M = 2.9 \times 10^{-2}$ 千克·摩 $^{-1}$ ， $g = 9.8$ 米·秒 $^{-2}$ ， $R = 8.314$ 焦·开 $^{-1}$ ·摩 $^{-1}$ ， $T = 298$ K代入，得更为简单的公式：

$$\frac{p_h}{p_0} = e^{-1.147 \times 10^{-4} h}$$

当 $h = 6040$ 米处时， $\frac{p_h}{p_0} = \frac{1}{2}$ ，或0.5大气压，从6040米开始，再升高6040米，压力又减少一半，即在12180米处，压力为0.25大气压，余者依此类推。

例2. 一个单组份体系在临界温度以下的区域内气态与液态共存，由实验测得的某平衡等温线如图所示的 BDF 水平直线，而由范德华方程计算所得结果为曲线 $BCDEF$ ，试

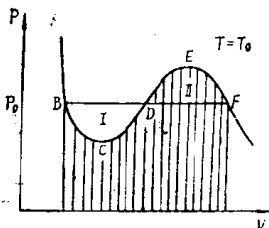
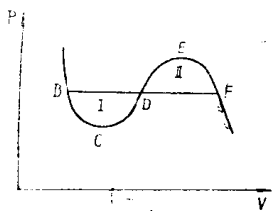
比较由这两条线所围成的两块面积 I 及 II 的大小。

解法一：

设 1 mol 该种气体在由状态 B 至 F 的实际过程中，

$$T = T_0, \quad p = p_0, \quad \Delta G = 0。$$

$$\therefore \Delta F = \Delta G - \Delta(pV) = -p_0 \Delta V$$



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

$$\therefore \Delta U = \int_{V_B}^{V_F} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$\text{又因 } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \therefore \Delta S = \int_{V_B}^{V_F} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

由范德华方程 $\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$ 得：

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad \therefore \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - b}$$

$$\text{故 } \Delta U = \int_{V_B}^{V_F} \left(\frac{RT}{V - b} - p \right) dV = \int_{V_B}^{V_F} \frac{a}{V^2} dV$$

$$= -a\left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_B}\right)$$

$$\Delta S = \int_V^V \frac{R}{V-b} dV = R \ln \frac{V_F - b}{V_B - b}$$

$$\therefore \Delta F = \Delta U - T\Delta S = -RT \ln \frac{V_F - b}{V_B - b} - a\left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_B}\right)$$

在图中曲边梯形 $B'BCDEF F'$ 的面积:

$$\begin{aligned} S_{\text{曲}} &= \int_V^{V_F} p dV = \int_V^{V_F} \left[\left(\frac{RT}{V-b} \right) \frac{a}{V^2} \right] dV \\ &= RT \ln \frac{V_F - b}{V_B - b} + a \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_B} \right) \end{aligned}$$

矩形 $B'BFF'$ 的面积:

$$S_{\text{矩}} = p_s (\Delta V) = -\Delta F = RT \ln \frac{V_F - b}{V_B - b} + a \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_B} \right)$$

$$\therefore S_{\text{矩}} = S_{\text{曲}} \quad \text{故} \quad S_I = S_{II}$$

解法二: B 点为液态, F 点为气态, 同温、同压下两相共存, 因此两相化学位相等。

$$\mu^{(1)} = \mu^{(g)}$$

因为 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V$, 所以由 B 点到 F 点沿着范德华的路径 $BCDEF$ 移动时的化学位变化等于沿这个路径积分 Vdp 的值。

$$\begin{aligned} \mu^{(g)} - \mu^{(l)} &= \int_{BCDEF} V dp \\ &= \int_B^C V dp + \int_C^D V dp + \int_D^E V dp + \int_E^F V dp \end{aligned}$$

$$= \left(- \int_C^B V dp + \int_C^D V dp \right) + \left(\int_D^E V dp - \int_F^E V dp \right) \\ = S_{BCDB} - S_{DEFD}$$

$$\because \mu^{(2)} = \mu^{(1)} \quad \text{所以 } S_I = S_{II}$$

解法三： 由B点出发，沿曲线BCDEF膨胀，然后再沿直线FDB压缩回到B点，这是一个恒温可逆循环。由第二定律知 $\Delta S = 0$ ，即 $Q = 0$ ；由第一定律知 $\Delta U = 0$ ，故功 $W = 0$ ，即该循环过程中，体系做功为零，DEFD为顺时针过程，其功为正，BCDB为逆时针过程，其功为负，既然总功为零，则其符号相反，绝对值相等，

$$\text{故 } S_I = S_{II}.$$

例3. 证明理想气体状态方程式可以写成下列形式：

$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} = -R$$

$$\text{解 } \because dU = TdS - pdV$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$\text{又 } \because dH = TdS + Vdp \quad \therefore \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V$$

$$\text{则 } \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} = -\frac{pV}{T} = -R$$

例4. 膨胀系数 α 、压缩系数 K 和压强系数 β 分别定义如下：

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

(1) 求理想气体的 α 、 β 和 K

(2) 证明 $\alpha = -\left(\frac{1}{\rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p$ (ρ 为密度), $\alpha = K\beta p$.

解: (1) 对理想气体:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{p} \right)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T},$$

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V} \right)}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T},$$

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{p} \right)}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{p^2} \right) \frac{1}{p}.$$

$$(2) \because \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1$$

$$\text{即 } (\beta \cdot p) \cdot (-KV) = -\alpha K$$

$$\therefore \alpha = K \cdot \beta \cdot p$$

$$\text{又因 } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{m}{\rho} \right)^{-1} \left(\frac{\partial \left(\frac{m}{\rho} \right)}{\partial T} \right)_p = \frac{\rho}{m} \left(-\frac{m}{\rho^2} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p,$$

$$\therefore \alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p.$$

习 题

1. 两个相连且体积相等的容器内都含有 N_2 , 当它们同时被浸入沸水中时, 气体的压力为 0.5 atm , 如果一个容器被浸在冰和水的混合物中, 而另一个仍被浸在沸水中, 则气体的压力为多少? ($p = 0.423 \text{ atm}$)

2. 25°C 时, 纯氮气在高度为零处的压力等于 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$, 在高度为