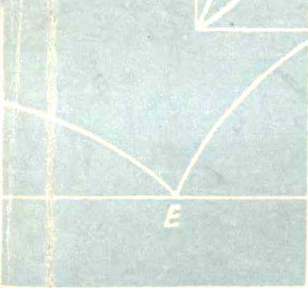
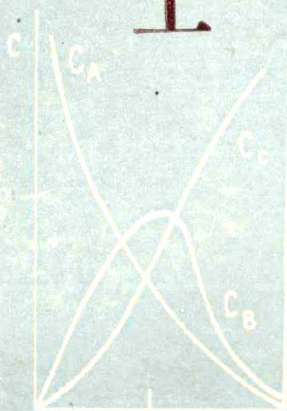


基础物理化学

上册

释疑

$$P = \frac{A}{RT} + B \ln T + C$$



$$du = \delta q - \delta w$$

$$ds = \frac{\delta q}{T}$$

$$G = U + PV - TS$$

陈鸿贤 主编

上海工业大学出版(筹)

基础物理化学释疑

前 言

本书是物理化学入门的参考书，专为初学者随时提供启示和答疑。

初学物理化学往往会感到概念抽象並容易混淆，公式繁多又难以应用。目前已出版的许多物理化学教材、习题集，限于各自的任务及自身的系统性，难于完全照顾到初学者的上述困难。笔者根据多年教学经验，尝试通过类比，归纳，区分，联系，正反对照，实例应用等来帮助学生明确重要概念和公式的物理意义及其内在的逻辑联系，抓住共性，突出个性，使他们能澄源顺理地掌握重点，克服难点，不断提高自学能力。

本书以问答的形式展开，全书共分九章，共约 400 题，各问题既有一定的独立性，又力求保持前后的系统性，叙述方法尽量由浅入深，並辅以图表、实例或必要的运算。对有些内容还作些适当引伸以激发自学的兴趣和信心。

本书可作为正在学习物理化学的广大学生结合教材进行自学的参考书。也可供研究生、在职工程技术人员和青年教师参考。

本书由上海工业大学陈鸿贤主编，各章编写分工如下：

热力学第一定律、热力学第二定律，化学平衡，溶液，表面化学由陈鸿贤执笔。

相平衡、化学动力学由杨明治执笔。

气体、电化学由丁令娴执笔。

本书的部分章节得到金宗德、程兰征、章宗穰、石宝祥等同志的帮助和鼓励，孙茂华同志为本书画了部分插图。谨在此表示感谢。

由于我们水平有限，这样的编写形式尚属初试，缺点和错误在所难免，谨请读者批评指正。

编者

1985年10月

本书主要符号

A	频率因子	g	气态(脚标)
[A]	A的浓度		重力加速度
a	活度	H	焓
	毛细常数	$\Delta H^\circ_{\text{生成}}$	标准生成热
	表面积	h	普朗克常数
	范德华常数	I	电流强度
$a_{\pm}$	离子平均活度		离子强度
b	范德华常数	i	在脚标中表示第 i 种物质
c	比热	K	平衡常数 (K_p, K_C, K_x)
	体积摩尔浓度		开氏温标
	组分数	K_a	活度积
C_p	恒压热容	K_s	溶度积
C_v	恒容热容	k	反应比速(即速度常数)
d	直径		亨利常数
E	能量		玻尔茨曼常数
	活化能	L	电导
	电动势	$\bar{L}$	比电导
e	电子或电子电荷	l	液态(脚标中)
F	自由能(赫氏函数)	m	脚标表示熔化
	法拉第常数		质量
f	自由度	M	上标表示混合
	逸度		分子量
G	自由焓(吉氏函数)	$m_{\pm}$	离子平均浓度
ΔG°	反应的标准自由焓变化	$\tilde{N}$	阿佛加德罗常数
$\Delta G^\circ_{\text{生成}}$	标准生成自由焓	N	分子数

n	摩尔数		压缩因子
	反应级数	α	解离度
$\circ$	上标表示标准态		表示某一相
P	总压	β	表示某一相
	相数目	Γ	表面过剩浓度
p	分压	γ	C_p/C_v
p°	饱和蒸气压		活度系数
Q, q	热量		表面张力
	电量	$\gamma_{\pm}$	离子平均活度系数
R	气体常数	η	粘度
	曲面的曲率半径		分配系数
r	毛细管半径		超电位
S	熵		热机效率
	脚标表示固态	θ	接触角
T	热力学温度	λ	当量电导
t	时间	μ	化学位
	摄氏温度	$\bar{\mu}$	电化学位
U	内能	ν	频率
	根均方速度		计量系数
	淌度	π	渗透压
u	离子运动速度		二维压力
V	电压	ρ	密度
	体积	φ	电极电位
	速度	σ	分子截面积
W	功	—	偏摩尔数量如 $\bar{H}$ 为偏
X	摩尔分数		摩尔焓
Z	碰撞数		

目 录

第一章	气体·····	(1)
第二章	热力学第一定律·····	(16)
第三章	热力学第二定律·····	(71)
第四章	化学平衡·····	(164)
第五章	溶液·····	(208)
第六章	相平衡·····	(293)
第七章	电化学·····	(350)
第八章	化学动力学·····	(399)
第九章	表面化学·····	(460)

第一章 气 体

问题[I — 1] 物质有三态，为什么一般情况下，我们常称水的气态为水蒸气，氧的气态为氧气？而不称水气，氧蒸气？

解答：蒸气 and 一般气体的区分的界限是气态物质所处的温度是低于它的临界温度，还是高于它的临界温度。

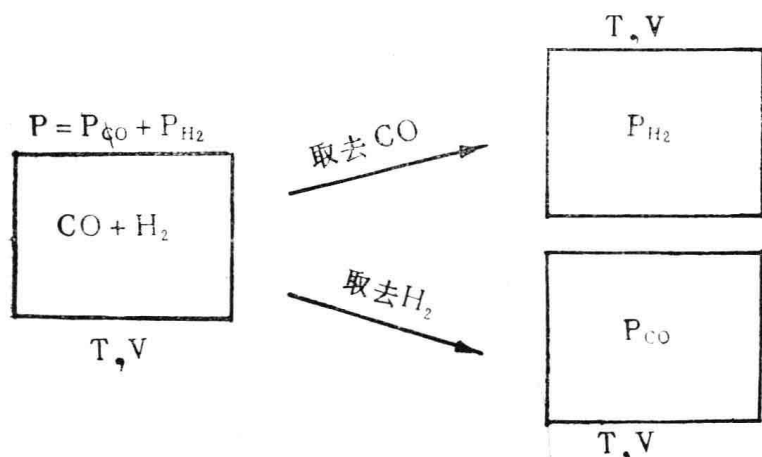
所谓临界温度，就是气体能被液化的最高温度。若气体所处的温度低于它的临界温度，则气体受到压缩时，分子间距离缩短，分子间吸力增大，位能(绝对值)增加。当位能的绝对值超过分子的平均动能时气体就凝聚成液体。反之，若气体所处的温度高于它的临界温度，则分子的热运动剧烈到这样的程度，以致不管在多大压力下，气体也不能液化。

不同气体有不同的临界温度 t_c ，例如水的 t_c 为 374.2°C ，氧的 t_c 为 -118.8°C 等。任何气体当它所处的温度低于它的临界温度时就称为蒸气，所以在室温 25°C 时，水的气态是蒸气，氧的气态是气体。换句话说，在室温下，水蒸气只要加压就能液化。氧气则不行，要使氧气液化，必须先把它冷却到 -118.8°C 以下再加压。同理，当水蒸气加热至 374.2°C 以上，它就成为一般的气体，不能被单纯加压而液化。

问题[I — 2] 什么叫理想混合气体中各气体的分压？现

有 A, B 两种理想气体, A 气体的温度是 25°C , 压力为 1 大气压, 体积是 1 升。B 气体在 25°C 时, 压力是 2 大气压, 体积为 4.5 升。将 A, B 两气体混合于一体积为 V 的容器中, 总压变成 1 大气压, 温度不变。问 A, B 气体各自在混合气中的分压是多少?

解答: 所谓理想混合气体中 i 气体的分压, 就是在同温度下该气体单独占有与混合气体相同体积时所具有的压力。例如在温度为 T 的容器 V 内, 储有 H_2 和 CO 两种气体, 若在温度不变的条件下取去 CO, 容器内只剩下 H_2 , 则此 H_2 对容器所施加的压力 P_{H_2} , 就是混合气体中 H_2 的分压。同理, 若取去 H_2 剩下 CO, 则此 CO 对容器壁所施加的压力 P_{CO} 就是混合气体中 CO 的分压。如图所示



根据题意, 本题可以有多种方法求得 P_A 和 P_B

$$\textcircled{1} \quad n_A = \frac{P_A V_A}{RT} = \frac{1 \times 1}{RT} \quad n_B = \frac{2 \times 4.5}{RT}$$

$$\therefore n_{\text{总}} = n_A + n_B = \frac{1+9}{RT} = \frac{10}{RT}$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_{\text{总}}} = \frac{1}{RT} \bigg/ \frac{10}{RT} = 0.1$$

$$\therefore P_A = P_{\text{总}} \cdot X_A = 1 \times 0.1 = 0.1 \text{ 大气压}$$

$$P_B = P_{\text{总}} - P_A = 1 - 0.1 = 0.9 \text{ 大气压}$$

$$\textcircled{2} \quad \therefore P_{\text{总}} = 1 \text{ 大气压} \quad P_{\text{总}} V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT$$

$$\therefore V_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{P_{\text{总}}} = \frac{10}{RT} \cdot RT = 10 \text{ 升}$$

$$\text{则 } P_A = \frac{n_A RT}{V_{\text{总}}} = \frac{1}{RT} \cdot RT \bigg/ 10 = 0.1 \text{ 大气压}$$

$$P_B = 1 - 0.1 = 0.9 \text{ 大气压}$$

$$\textcircled{3} \quad \therefore \text{混合前后温度不变, A、B 两气体的摩尔数不变}$$

$$\therefore \text{亦可用波意耳定律计算, 即 } P_A V_A = P'_A V_{\text{总}}$$

P'_A 为 A 气体在混合气中的分压。将有关数据代入上式

$$1 \times 1 = P'_A \times 10 \quad P'_A = 0.1 \text{ 大气压}$$

通过上述计算我们可归纳出一般计算分压的公式即

$$(1) P_{\text{总}} = P_1 + P_2 + \dots = \Sigma P_i$$

$$P_i = P_{\text{总}} X_i$$

式中: P_i —i 组分的分压

X_i —i 组分在混合气中的摩尔分数。

$$(2) P_i = \frac{n_i RT}{V_{\text{总}}}$$

n_i —i 组分的摩尔数, $V_{\text{总}}$ —混合气体总体积

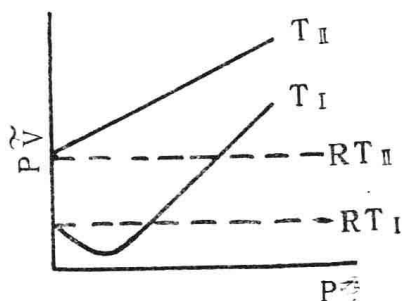
$$(3) \text{ 恒 } n_i, T \text{ 下 } P_1 V_1 = P_2 V_2$$

问题[I — 3] 理想气体状态方程 $PV = nRT$ 是早年对真

实气体进行实验测定后归纳得到的，根据现代精确测定，发现有一定偏差，那末为什么现在不仅继续使用理想气体概念，而且常用此式进行计算？

解答： $PV = nRT$ 确是早期实验结果，且根据现代精确测定此式并不符合实际，但是当真实气体的压力越趋于零时就越接近于此公式。这是因为气体在低压下分子间距离很大，相互作用极为微弱，并且分子本身的体积相对于整个运动空间可以忽略不计。基于这样的事实，人们就从实际气体的这种极限情况抽象出一种理想气体，它是由既无体积又无相互作用力的分子所组成。由于它撇开了真实气体的这些次要因素，突出了所有气体的基本的 P 、 V 、 T 之间的关系，因此理想气体是一个科学的抽象概念，虽然，严格地说，没有一种气体是理想气体，即没有一种气体在任何温度压力下都符合 $PV = nRT$ 这状态方程，然而只要温度越高，压力越低，大多数气体就越接近理想气体，并且许多真实气体在相当大的温度压力范围内近似符合此状态方程，从而得到可以接受的精确度的近似结果。因此人们常用此式进行计算。

问题[I — 4] 为什么在真实气体的恒温 $PV-P$ 曲线中当温度足够低时都会出现 PV 值先随 P 的增加而降低，然后随 P 的增加再上升（即图中 I 线），而当温度足够高时， PV 值总随 P 的增加而增加（即图中 II 线）？



解答：对理想气体来说既

不考虑分子本身的体积也不考虑分子间的引力,所以其 $PV-P$ 图总是一条水平线,即 $PV = RT$ 。而真实气体由于存在着分子间的吸引力与分子本身具有体积,所以当这两个因素在不同条件下的主次地位不同时,就会出现与理想气体不相同的 $PV-P$ 图。

一方面,任何真实气体分子间存在着的吸引力使气体分子更靠拢,因而在一定压力下气体的体积比没有分子间力的理想气体的体积要小,这就使 $PV < RT$ 。另一方面,真实气体分子本身占有的体积又意味着具有不可压缩性,随着压力不断增加,分子本身体积在整个体积中所占比例越来越大,可供气体自由运动的空间越来越小,这样不可压缩性越来越显著,使气体的体积比可以无限制压缩的理想气体的体积要大,这就使 $PV > RT$ 。

当温度足够低时,由于在同样压力下,体积较小,分子距离较近,分子间力的影响就较显著,而当压力较低时分子的不可压缩性起的作用又较小,所以任何气体都会出现 PV 值先随 P 的增加而降低,但当压力增至较高时,不可压缩性所起作用显著增长,超过了分子间力的影响,此时 PV 值就随压力增高而增大,最终使 $PV > RT$ 。这就是图中曲线 I 所示。

当温度足够高时,由于分子动能增加,同样压力下体积较大,分子间距离较远,此时分子间的吸引力大大减弱,因而由分子本身所引起的不可压缩性相对来说始终起主要作用,所以 PV 值总大于 RT 。如图中曲线 II 所示。

问题 [I-5] 若把 n 摩尔真实气体的范德华 (Van der Waal) 方程写成为: $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT$ 你认为对吗? 为

什么?

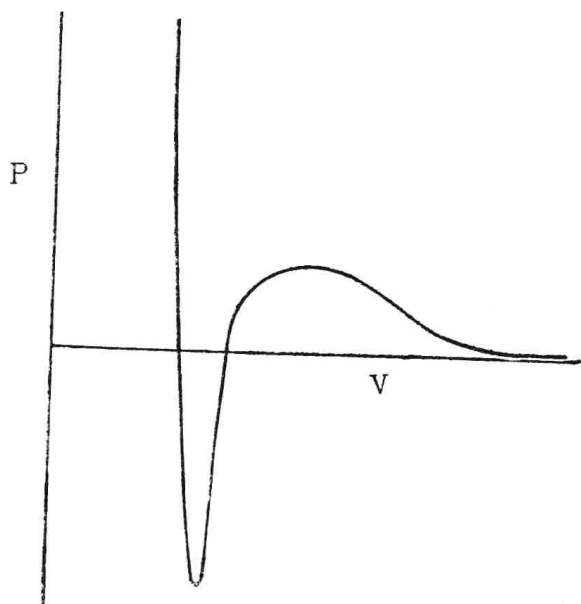
解答: 不对。范德华方程是对理想气体状态方程加以修正而得到的一个半经验方程, 它引进两个校正因子 a 和 b 。两者都是物质的特性常数, 其中 a 是与分子间吸引力有关的校正因子, 其单位为大气压·分米⁶·摩⁻², b 是与分子体积有关的校正因子, 其单位为分米³·摩⁻¹。对理想气体来说 V 是 n 摩尔分子运动的自由空间, 也即是容器的体积。 P 是 n 摩尔分子对器壁碰撞的总的效应。对真实气体来说, 分子有一定体积, 所以分子运动的自由空间再也不是容器的体积 V , 而应从 V 中扣除与分子本身体积有关的项 b 、(此 b 大约 4 倍于分子的摩尔体积)、即 n 摩尔分子运动的自由空间为 $(V - nb)$ 。又因真实气体分子间有引力, 因此分子对器壁碰撞时, 就有因分子间引力而产生向后的拉力, 这使实际观察到的压力要小于理想气体的压力, 因此有关压力的校正因素要加。因为引力是由两个分子作用产生的, 所以在单位面积上的总引力的大小要和单位体积内的分子数的二次方成正比, 而单位体积内的分子数是与气体的密度成正比即与气体的体积成反比, 所以 n 摩尔分子碰撞器壁产生的

压力应为 $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)$ 。这样对 n 摩尔真实气体的范德华状态

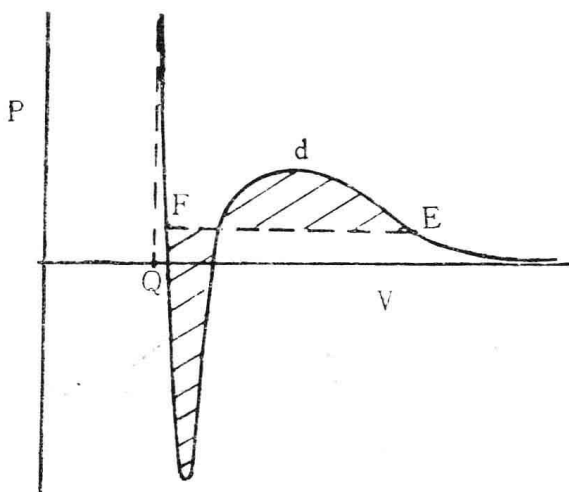
方程应是 $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

问题[I—6] 下图是在温度 T 下按范德华方程所得的 $P-V$ 图, 请明确指出下列情况的大体位置: i) 在温度 T 和 1 大气压下液体的摩尔体积, ii) 液体的近似蒸气压,

iii) 最大过饱和蒸气压, iv) 常数 b 的近似值



解答：上图是按范德华式所画的 $P-V$ 等温线，若作一水平线使图中①与②两块面积相等，並交等温线于E点，此E点的相应压力即是此温度 T 下液体的近似蒸气压（原理见问题（Ⅱ—19））。随着气体不断被压缩，气体就逐步液化，但当气体在没有尘埃和电荷等存在的条件下，由于表面效应，液体可不凝结出来（见问题（Ⅱ—14）），气体成为过饱和直到d点，所以d点的压力即是最大过饱和蒸气压。若体系再不断被压缩，直到F点气体全部变成液体，所以F点的体积近似等于在温度 T 和饱和蒸气压下液体的摩尔体积。高压下液体分子是紧密排列的，所以高压下的液体摩尔体积即可作为常数 b 的近似值。所以图中Q点的体积即为所求之值。



问题[I—7] 当混合气体中 N_2 和 H_2 处于热平衡时, N_2 分子与 H_2 分子的平均速度相等吗? 根均方速度相等吗? 平均平动能相等吗? 为什么?

解答: 平均速度即 $U_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

N_2 和 H_2 热平衡时温度相同, 但由于 M (分子量) 不同, 所以两者的平均速度不等, 分子量小的平均速度快。同理, 根均方速度

度 $U = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$, 故 $U_{N_2} \neq U_{H_2}$

但二者的平均平动能 $\tilde{E}$ 是相等的, 因为 $\tilde{E} = \frac{1}{2} MU^2$

所以, $\tilde{E} = \frac{1}{2} M \cdot \frac{3RT}{M} = \frac{3}{2} RT$, 只要温度相同 $\tilde{E}$ 就相同,

问题[I—8] 什么叫分子的平均自由径? 它与温度有关

吗？讨论它有何作用？

解答：分子在两次碰撞之间所走的平均距离称为分子的平均自由径。分子的平均自由径由下面公式计算：

$$\bar{l} = \frac{0.707}{N\pi \cdot d^2}$$

式中 N —单位体积中的分子数， d —分子有效直径。 π ——圆周率 3.1416。当 N 是常数时， $\bar{l}$ 与 T 无关，因为当温度 T 增高时虽然分子碰撞频率增加，使 $\bar{l}$ 减小，但又使分子运动速度加快，从而使 $\bar{l}$ 变大，所以两种效应互相抵消使 $\bar{l}$ 与 T 无关。但若规定 N 是常数，则温度高时体积增加，那么 N 就要下降，平均自由径 $\bar{l}$ 就要增加，因而在这种情况下 $\bar{l}$ 就与 T 有关了。

分子平均自由径对讨论气体的粘度，扩散和导热性等性质是一个有用的概念（粘度见问题〔I—9〕）。如气体的扩散系数 D 它就可通过 $\bar{l}$ 来算得，因为通过分子运动论可导得 $D = \frac{1}{2} \bar{l} \cdot U_{\text{。}}$ $U_{\text{。}}$ 是数学平均速度。对于 25℃ 一大气压的气体 $\bar{l}$ 约等于 10^{-7} 米，而 $U_{\text{。}}$ 一般等于 10^3 米·秒⁻¹ 左右，因此 D 约等于 1×10^{-4} 米²·秒⁻¹

问题〔I—9〕 为什么温度升高时气体的粘度升高而液体的粘度下降？压力对气体的粘度有影响吗？

解答：粘度又称粘滞性。从分子运动观点来分析，气体的定向流动可看成是一层层的。设相邻两层的流动速度之差为 ΔV ，由于分子本身又具有无规则的热运动，就会在此两层之间来回跳动和碰撞，从而引起动量的传递。分子从较快层跳至较慢层时使较慢层得到动量 $m\Delta V$ （ m 是分子的质量），反之，会使较

快层的动量减少 $m\Delta V$ ，其结果使两层的相对移动速度下降。这种一层对另一层流动的滞缓作用就称为粘滞性。

当温度升高时，分子的热运动加剧，碰撞更频繁，层间的动量传递增剧，气体的粘度也就增加。

若将粘度系数 η 定义为：欲维持相距 1 米的两平行层的速度差为 $1 \text{ 米} \cdot \text{秒}^{-1}$ 时，在每 1 米^2 面积上所需施加的力，则气体的 η 与 T 的关系为：

$$\eta = \frac{1}{2} N \cdot m \cdot U_{\bullet} \cdot \bar{l} = \frac{m U_{\bullet}}{2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} d^2}$$

式中： N —单位体积中分子数， $\bar{l}$ —分子平均自由径，

$U_{\bullet}$ —数学平均速度， d —分子有效直径。

因为 $U_{\bullet} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 所以 $\eta \propto T^{\frac{1}{2}}$ ，

即气体粘度系数与温度的 $\frac{1}{2}$ 次方成正比。

当压力增加时， N 增大，分子在两层间的跳动频率随之增加，但分子的平均自由径却相应减小，此两效应刚好相互抵消。故压力增加时虽然气体密度增大，但粘度不变。

液体在流动时也表现出粘滞性，但温度升高时液体的粘度迅速下降，这是由于液体中产生粘度的原因与气体完全不一样，在液体中粘度的产生是由于分子间的作用力，由于温度升高，分子间作用力减弱，所以粘度下降。

问题 [I—10] 若在海平面上大气压力是一大气压，其中含 N_2 79%，含 O_2 21%（体积百分数），问在喜马拉雅山的 8000 米高峰处，大气压是多少？ $O_2 : N_2$ 仍是 0.21:0.79 吗？若设温度均为 0°C 。

解答：在重力场中，由于重力作用要使气体分子下沉，但

分子的无规则热运动，又力图使它们均匀分布，二者作用的总结果，使气体分子在空间有不均匀的分布，以大气压强为例，在海平面与高空中就不一样，具体可由下面大气压方程计算：

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{Mgh}{RT}$$

式中 P_0 —海平面上大气压， P —高度 h 上的大气压
 M —气体分子量， g —重力加速度。

在 8000 米高空

$$\begin{aligned} P_{O_2} &= P_{O_2} \cdot e^{-Mgh/RT} \\ &= 0.21 \cdot \exp^{-\frac{32 \times 9.8 \times 8000 \times 10^{-3}}{273 \times 8.314}} = 0.0695 \text{ 大气压} \end{aligned}$$

$$P_{N_2} = 0.79 \cdot \exp^{-\frac{28 \times 9.8 \times 8000 \times 10^{-3}}{273 \times 8.314}} = 0.30 \text{ 大气压}$$

$$P_{\text{总}} = P_{O_2} + P_{N_2} = 0.0695 + 0.30 = 0.3695 \text{ 大气压}$$

$$X_{N_2} = \frac{0.30}{0.3695} = 0.811$$

$$X_{O_2} = 0.189$$

由上近似计算(因假设 T 不变， g 不变)可知，在 8000 米高空处不仅空气是如此稀薄，只有 0.3695 大气压，而且氧与氮的比例也发生了明显的变化，这是由于粒子的分子量不同的缘故，较轻气体的压力随高度增加而减少不如较重的气体那样快，所以空气中 N_2 的比例随高度增加反而增加，高度越高， N_2 的比例的增加就越明显。

问题[I --11] 右图中曲线 A 表示按简单大气压方程(见问题[I -10])压力随高度的变化图，这里假定 T 和 g 是常数。若现假定 T 随高度而下降即 ($T = a - bh$)，那末计算所得的曲线位