

物理化学学习指导

孙德坤 沈文霞 姚天扬 编

南 京 大 学 出 版 社

物理化学学习指导

南京大学物理化学教研室
孙德坤 沈文霞 姚天扬 编

*

南京大学出版社出版

(南京大学校内)

江苏省新华书店发行

江苏省村前印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 19 字数: 409 000

1989年3月第1版 1989年3月第1次印刷

印数: 1—3 500

ISBN 7-305-00232-1

○ · 19

定价: 3.80元

前 言

本书是配合由傅献彩教授、陈瑞华副教授编著的《物理化学》(1979年修订本)一书的学习指导书。为便于广大学生深入理解、牢固掌握物理化学的基本概念,熟练地应用基本公式解答各类题目,以及满足一些自学物理化学人员的需要,我们根据1983年6月在成都召开的“物理化学教材编审会”所拟订的综合性大学化学系物理化学教学大纲,在多年教学实践的基础上,编写了这本《物理化学学习指导》。

本书各章节的次序,与傅献彩、陈瑞华编著的《物理化学》完全一致。本书各章均包括四个方面的内容:(一)基本公式和内容提要,提纲挈领地概括了本章的基本运算公式、基本概念和基本理论;(二)思考题和例题,选编了一些综合性的思考题供读者使用,例题的选择,力图做到具有代表性和典型性,并对部分例题提供了解题思路分析;(三)习题选解,即将《物理化学》教材中的习题,选择一些具有一定难度和深度的题目,作了示范解答;(四)自测题,目的在于给读者自我检查,要求2小时内完成,并附有部分答案。本书最后选编了两套研究生入学试题:一是南京大学1980~1986年的研究生入学试题;另一套是1981~1985年的CGP复试题。

为了与《物理化学》教材中的符号、量纲保持一致,本书

仅部分地采用了国际单位制(SI单位),其中某些符号、量纲仍沿用原教材中的符号、量纲,读者使用本书时请予以注意。

本书第一至五章、附录由孙德坤编写,第八至十一章由沈文霞编写,第六、七以及十二至十四章,由姚天扬编写。

由于编者水平所限,书中缺点甚至错误之处,请读者批评指正。

编 者

1987年12月

目 录

第一章	气态	(1)
第二章	热力学第一定律及其应用	(41)
第三章	热力学第二定律	(100)
第四章	热力学在多组分体系中的应用	(163)
第五章	相平衡	(212)
第六章	化学平衡	(272)
第七章	统计热力学初步	(320)
第八章	电解质溶液	(348)
第九章	可逆电池的电动势及其应用	(377)
第十章	电解与极化作用	(429)
第十一章	化学动力学基础	(454)
第十二章	吸附作用与多相催化	(503)
第十三章	表面现象	(503)
第十四章	胶体分散体系和大分子	(534)
附录	研究生入学试题选编	(562)
	(一) 南京大学硕士研究生入学试题(1980~1986)	
		(562)
	(二) CGP复试题(1981~1985)	(581)

第一章 气 态

一、基本公式和内容提要

气体分子运动论基本方程

$$pV = \frac{1}{3}mNu^2 \quad (1-1)$$

气体平均动能与温度的关系

$$\bar{E} = \frac{3}{2}kT \quad (1-2)$$

麦克斯韦(Maxwell)速率分布公式

三度空间:

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] v^2 dv \quad (1-3)$$

二度空间: $\frac{dN_v}{N} = \frac{m}{kT} \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] v dv \quad (1-4)$

最可几速率: $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (1-5)$

数学平均速率: $v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (1-6)$

根均方速率: $u = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (1-7)$

气体分子平动能量分布公式

三度空间:

$$\frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{1.5} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) E^{0.5} dE \quad (1-8)$$

二度空间:

$$\frac{dN_E}{N} = \frac{1}{kT} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) dE \quad (1-9)$$

气体分子在重力场中的分布公式 玻兹曼公式

$$p = p_0 \exp \left(-\frac{Mgh}{RT} \right) \quad (1-10)$$

分子的平均自由程公式

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} N \pi d^2} \quad (1-11)$$

同种气体分子互碰频率

$$Z = 2 \bar{N}^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (1-12)$$

异种气体分子互碰频率

$$Z_{AB} = \pi \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \bar{N}_A \bar{N}_B \quad (1-13)$$

分子与器壁碰撞频率(即隙流速度)

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (1-14)$$

气体的粘滞系数

$$\eta = \frac{m u_a}{3\sqrt{2} \pi d^2} \quad (1-15)$$

理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad (1-16)$$

道尔顿分压定律

$$p_i = px_i \quad \Sigma p_i = p \quad (1-17)$$

范德华方程

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-18)$$

范氏气体的临界常数与特性常数间的关系

$$\tilde{V}_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (1-19)$$

范德华对比状态方程

$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad \beta = \frac{\tilde{V}}{\tilde{V}_c} \quad \tau = \frac{T}{T_c} \quad (1-20)$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau \quad (1-21)$$

压缩因子

$$Z = \frac{p\tilde{V}}{RT} = \frac{p_c\tilde{V}_c}{T_c} \frac{\pi\beta}{\tau} = Z_c \frac{\pi\beta}{\tau} \quad (1-22)$$

气体分子运动学说的微观模型和基本假设是：(1) 气体是大量分子的集合体，气体分子的体积很小，与容器的体积相比可以忽略不计。(2) 气体分子均匀分布在容器中，不断作无规则直线运动，并服从牛顿运动定律。(3) 分子彼此碰撞，以及分子与器壁碰撞完全是弹性的。碰撞前后总动量和总功能保持不变。根据这一模型，利用经典力学和统计

概念导出了气体分子运动论的基本方程： $pV = (1/3)mNu^2$ ，这是一个联系宏观可测量(pV)和微观物理量($m \cdot u$)的桥梁公式。该公式能说明理想气体的几个经验定律：波义尔-马略特定律、盖-吕萨克定律、阿佛加德罗定律、道尔顿分压定律。

理想气体是质点模型，视气体分子体积为零，分子间无作用力。在讨论气体分子互相碰撞时，质点分子模型无能为力，因为质点是彼此不碰撞的。为此采用了刚球分子模型。假设刚球分子间相互碰撞和刚球与器壁的相互碰撞是弹性碰撞，这种分子模型相当于气体状态方程 $p(\tilde{V} - b) = RT$ 。从刚球模型出发，可以得到许多重要的与实际符合得比较好的结论。

分子互碰频率公式在化学动力学中用碰撞理论推导速率常数公式时，起着重要作用。分子和器壁的碰撞频率，与气体在固体表面上的吸附、多相催化作用以及分子隙流有着密切关系。利用隙流作用，可以分离分子量不同的气体混合物，分离同位素。

气体的粘滞系数 η 可以由实验测定，通过式(1-15)可以计算分子直径 d ，该直径是指两个相同分子的质心能够接近的最小距离。

实际气体在低温高压下与理想气体的偏差很大，因为在低温高压下气体密度增大，分子间距离缩小，分子间相互作用和分子本身体积不可忽略，理想气体的模型需要修正。实际气体状态方程近200种，其中以范德华方程最有名。该方程引进了体积修正因子 a 和压力修正因子 b ，这两个因子揭示了真实气体和理想气体存在差别的根本原因，修正了理想气

体的运动模型。

在实际气体的等温度线 $p-V$ 图上,于某个温度的曲线上将出现一个拐点,此点附近物质呈乳浊现象,气液差别完全消失,这一拐点称为物质的临界点。临界点时的温度、压力、体积称为临界温度、临界压力和临界体积。不同物质的临界常数之间反映出一个规律,即 $p_c \tilde{V}_c / RT_c$ 的值一般都在 $0.25 \sim 0.30$ 范围内。范氏气体的临界常数与修正因子 a 、 b 之间有一定关系,参见公式(1-19)。

物质离开临界点的远近用对比温度($\tau = T/T_c$)、对比压力($\pi = p/p_c$)、对比体积($\beta = \tilde{V}/\tilde{V}_c$)表示。范德华曾指出,如果采用对比参数表示气体状态,则能得到下述规律,即两种不同气体,当具有相同的对比压力和对比温度时,则它们(几乎)具有相同的对比体积,这一观测结果就叫做对比状态定律。范氏方程可以利用对比参数写成对比方程,参见公式(1-21)。物质处于对比状态时,一些物理性质(如压缩系数、粘滞系数、折射率等)具有简单关系,反映了不同物质间存在着一定的内在联系。

有关其它实际气体的状态方程形式很多,为了保持与理想气体状态方程一致的形式,引入了压缩因子(Z)的概念。用 Z 表示实际气体与理想气体的偏差, $p\tilde{V} = ZRT$ 。 $Z > 1$ 时, $p\tilde{V} > RT$,表示气体不易压缩; $Z < 1$,气体容易压缩。 Z 的数值完全由实验测定。由于不同物质的临界压缩因子($Z_c = p_c \tilde{V}_c / RT_c$)大致在 $0.25 \sim 0.30$ 之间,又 $Z = Z_c \frac{\pi\beta}{\tau}$,所以对不同的气体在相同的对比状态下有大致相等的压缩因子。固定对比温度用压缩因子对对比压力绘图得到压缩因子图。该图完全由

实验绘制,不受任何限制,用途很广。可以利用此图计算高压下实际气体的 p 、 V 、 T ,计算物质的逸度、比热、焓等热力学函数。

二、思考题与例题

思考题

1. 两瓶不同种类的理想气体,如果它们的平均平动能相同,密度相同,则它们的压力也相同?此结论对吗?

2. 道尔顿分压定律能应用于真实气体吗?为什么?

3. 在一定容积的容器内含有一定量的气体,若升高温度,则使分子动能增加,碰撞次数增加,问其平均自由程如何变化?

4. 试判别 H_2 、 O_2 、 CO_2 气体在 $0^\circ C$ 时均方根速率何者最大?最可几速率何者最小?

5. 试写出刚球模型的气体状态方程?

6. 实际气体在玻义耳温度时符合理想气体行为,此时分子间的引力和分子本身的体积均可忽略不计,这种说法对吗?为什么?

7. 当实际气体温度偏离玻义耳温度时,试分析 $p\tilde{V}$ 与 RT 的大小关系?并解释其原因。

8. 气体 A 、 B 、 C 、 D 都服从范德华方程,它的 a 值之比依此为 $a_A:a_B:a_C:a_D=1.2:1.2:0.4:0.01$, b 值之比为 $b_A:b_B:b_C:b_D=1:6:4:0.8$,试问:(a)哪种气体具有最高临界温度?(b)哪种气体的分子体积最大?(c)哪种气体在标准状态下最接近于理想气体?

9. 压缩因子图的基本原理建立在什么原理基础上?

10. 若两种性质不同的实际气体, 其 p 、 $\tilde{V}$ 、 T 相同, 则根据 $p\tilde{V} = ZRT$, 这两种气体的 Z 值也应该相同, 此结论对吗? 试说明原因。

思考题选解

1. 不对。
$$p = \frac{n}{V} RT = \frac{W/M}{V} RT = \frac{\rho}{M} RT, \quad \tilde{E} = \frac{3}{2} RT,$$

平动能相同, 则温度相同。现在已知密度相同, 压力与分子量有关。不同种气体分子量不同, 所以压力也不同。

2. 不能。由于真实气体分子间有引力, 不同实际气体分子的引力也不同, 混合气体中第 i 种物质的分压, 与第 i 种气体在同一温度并单独占有与混合气体相同体积时所具有的压力不同, 故不存在 $p = \sum p_i$ 的关系。

3. 平均自由程不变。因为 $l = \frac{1}{\sqrt{2} N \pi d^2}$, 平均自由程与温度无关。

4. 均方根速率 H_2 最大, 最可几速率 CO_2 最小。

5. $p(\tilde{V} - b) = RT$

6. 不对。实际气体分子具有体积且分子间有引力。如仅考虑体积效应, 状态方程可写为 $p(\tilde{V} - b) = RT$, 则 $p\tilde{V} > RT$ 表示气体不易压缩。如果仅考虑引力效应, 状态方程可写为 $(p + p_i)\tilde{V} = RT$, 则 $p\tilde{V} < RT$ 表示气体容易压缩, 这两个相反效应的大小随着温度和压力的变化而变化。在波义耳温度和低压范围内, 上述两个相反因素恰好相互抵消,

体现出 $\tilde{pV} = RT$ 的表现现象，并非说明分子体积和分子间引力可以略去不计。

7. 当实际气体的温度低于波义耳温度时，如果压力较低，则气体体积大，分子本身体积可以忽略，但引力项不可忽略，气体容易压缩，所以 $\tilde{pV} < RT$ 。随着压力增大，分子本身的体积效应越来越显著，使 $\tilde{pV}$ 值从小于 RT 变到等于 RT ，直至大于 RT 。当实际气体温度大于波义耳温度时，在高温下引力项可以略去不计，体积效应显现出来，所以 $\tilde{pV} > RT$ 。

8. (a) A, (b) C, (c) D。

9. 对应状态原理。

10. 不对。不同性质的实际气体，其状态方程不同。 $p, \tilde{V}, T$ 值不可能完全相同，所以 Z 也不可能相同，只有在相同的对比状态下，即 π, β, τ 都相同的情况下，才可能有相近的压缩因子，因为 $Z = Z_c \frac{\pi\beta}{\tau}$ 。

例题

例1 100°C时氩分子的平均动能、均方根速率及每1mol氩气的总动能是多少？

解：因为氩气是单原子分子，所以其平均动能就是平动能：

$$\begin{aligned} E = E_t &= \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.380 \times 10^{-23} \times 373 \\ &= 7.72 \times 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

均方根速率：

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 373}{39.95 \times 10^{-3}}} = 483 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

每摩尔氩气的总动能:

$$E = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8.314 \times 373 = 4.65 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例2 计算25℃时, (a) 氧气从平动能 $E - 0.001E$ 到 $E + 0.001E$ 间隔内的分子数占总分子数的百分数。(b) 氧气从平动能 $E - 0.1E$ 到 $E + 0.1E$ 间隔内的分子数占总分子数的百分数。(c) 500℃时汞蒸气中平动能落在 $kT - 0.1kT$ 到 $kT + 0.1kT$ 间隔内的分子占总分子数的百分数。

解: (a) 由于能量间隔较小, 所以可以用平动能分布公式的微分形式进行计算:

$$\frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-E/kT} E^{\frac{1}{2}} dE$$

$$dE = (E + 0.001E) - (E - 0.001E)$$

$$= 0.002E = 0.002 \times \frac{3}{2} kT = 0.003 kT$$

将 dE 代入上式得:

$$\frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2} kT/kT} \left(\frac{3}{2} kT \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\times 0.003 kT = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \times 0.003 = 3 \times 10^{-4}$$

(b) 在能量间隔较大时, 能量分布需要进行积分运算:

$$\frac{dN}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-E/kT} E^{\frac{1}{2}} dE$$

令 $E/kT = x^2$, $E = kTx^2$, $dE = kTdx^2$, 代入:

当 $E_1 = 0.9kT$ 时, $x_1 = 0.949$;

当 $E_2 = 1.1kT$ 时, $x_2 = 1.049$

$$\text{则 } \frac{\Delta N}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0.949}^{1.049} x e^{-x^2} dx^2 = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0.949}^{1.049} x d(e^{-x^2})$$

令 $U = x$, $dV = d(e^{-x^2})$

$$\begin{aligned} \text{则 } dU &= dx, \quad V = e^{-x^2} & \int U dV &= UV - \int V dU \\ \frac{\Delta N}{N} &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[(xe^{-x^2}) \Big|_{0.949}^{1.049} - \int_{0.949}^{1.049} e^{-x^2} dx \right] \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[(0.385 - 0.349) + \left(\int_0^{1.049} e^{-x^2} dx \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \int_0^{0.949} e^{-x^2} dx \right) \right] \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} [0.036 + (0.862 - 0.820)] = 0.088 \end{aligned}$$

(c) 从(a)和(b)的计算可知,在一定能量间隔范围内的分子数占总分子的百分数,与气体种类、温度无关,所以500℃的汞蒸气与25℃的氧气在相同能量间隔内的分子数占总分子数的百分数相同,为0.088。

例3 重力加速度 g 随海拔增加1km而增加 $1.0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$, 求 N_2 在25℃海拔300km处的压力。

解: $g = 9.8 - 10^{-5}h$

$$\begin{aligned} p &= p_0 \exp(-Mgh/RT) \\ &= p_0 \exp[-M(9.8 - 10^{-5}h)/RT] \end{aligned}$$

在海拔300km时, N_2 的压力为:

$$p_{N_2} = 0.8 \exp[-28 \times 10^{-3}(9.8 - 10^{-5} \times 3 \times 10^5) \times 3]$$

$$\begin{aligned} & \times 10^5 / 8.314 \times 298.2 \\ & = 7.89 \times 10^{-11} \text{ atm} \end{aligned}$$

例4 在25℃、1atm下，空气中N₂分子和O₂分子的互碰频率为多少？每次碰撞的平均时间是多少？

解：N₂和O₂在空气中的分压近似为0.8和0.2 atm，在单位体积中的分子数分别为：

$$\begin{aligned} \bar{N}_{N_2} &= \frac{N_{N_2}}{V} = \frac{p_{N_2}}{kT} = \frac{0.8 \times 101325}{1.3806 \times 10^{-23} \times 298.2} \\ &= 1.969 \times 10^{25} \text{ molecular} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{N}_{O_2} &= \frac{N_{O_2}}{V} = \frac{p_{O_2}}{kT} = \frac{0.2 \times 101325}{1.3806 \times 10^{-23} \times 298.2} \\ &= 4.922 \times 10^{24} \text{ molecular} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_{O_2}} = \frac{1}{28} + \frac{1}{32}$$

$$\mu = 14.93 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} Z_{N_2-O_2} &= \pi d_{N_2-O_2}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \bar{N}_{N_2} \bar{N}_{O_2} \\ &= 3.1416 \left[\frac{3.70 + 3.40}{2} \times 10^{-10} \right]^2 \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298.2}{3.1416 \times 14.93 \times 10^{-3}}} \\ &\quad \times 1.969 \times 10^{25} \times 4.922 \times 10^{24} \\ &= 2.495 \times 10^{34} \text{ molecular} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

每次碰撞的平均时间为：

$$t = \frac{1}{Z} = \frac{1}{2.495 \times 10^{34}} = 4 \times 10^{-35} \text{ s}$$

例5 设氧分子的直径 $d = 3 \times 10^{-8} \text{cm}$, 计算在标准状况下的氧分子的平均自由程, 并计算温度为 0°C 时, 压力要降到多少毫米汞柱氧分子的平均自由路程才能增加到1个厘米?

解: 平均自由程为

$$\begin{aligned}\bar{l} &= \frac{1}{\sqrt{2} N \pi d^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2} (6.023 \times 10^{23} / 22.4 \times 10^3) \times 3.1416 \times (3 \times 10^{-8})^2} \\ &= 9.27 \times 10^{-6} \text{cm}\end{aligned}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} N \pi d^2} = \frac{1}{\sqrt{2} (N/V) \pi d^2}$$

$$V = \sqrt{2} N \pi d^2 \bar{l}$$

在等温下: $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$\begin{aligned}p_2 &= \frac{p_1 V_1}{V_2} = p_1 \frac{\sqrt{2} N \pi d^2 \bar{l}_1}{\sqrt{2} N \pi d^2 \bar{l}_2} = p_1 \frac{\bar{l}_1}{\bar{l}_2} \\ &= 760 \times \frac{9.27 \times 10^{-6}}{1} = 7.05 \times 10^{-3} \text{ mmHg}\end{aligned}$$

例6 在含有10克氢气的气球内需加入多少克氩气, 才能使气球停留在空中。已知空气的平均摩尔质量为 $29 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 欲使气球停在空中, 必须使气球内的密度等于空气的密度(不计气球本身重量);

$$p = \frac{\eta}{V} RT = \frac{W/M}{V} RT = \frac{\rho}{M} RT$$