

WULI



物理化学例题 解析及习题

高执棣 高盘良 李支敏
王保怀 张克旭

河北教育出版社

HUAXUE



物理化学例题解析及习题

高执棣 高盘良 李支敏

王保怀 张克旭

河北教育出版社

物理化学例题解析及习题

高执棣 高盘良 李支敏

王保怀 张克旭

河北教育出版社出版发行 (石家庄市城乡街44号)

河北新华印刷一厂印刷 河北省新华书店发行

850×1168毫米 1/32 19.25 印张 493.000 千字 1991年7月第1版

1991年7月第1次印刷 印数: 1—1,760 定价: 6.15 元

ISBN 7-5434-0879-1/O·23

序 言

本书是为大学生及自修者而编写的物理化学参考书。内容包括化学热力学、统计热力学、化学动力学、电化学、表面及胶体化学五大部分。每一大部分包括若干节，每节是一个专题，都按（一）提要，（二）例题解析，（三）习题三个方面编写而成。

本书着重介绍解题的思路、演算的方法与技巧以及运用概念和原理分析解决问题的能力。考虑到当前国内外物理化学教学的发展趋势，全书力求都采用SI制，严格按量纲法则表述各个公式，并适当编写了一些较难的问题，供读者深入钻研。

全书第一部分（除§1.1）由李支敏同志编写，第二部分及第一部分§1.1由高执棣同志编写，第三部分由高盘良同志编写，第四部分由王保怀同志编写，第五部分由张克旭同志编写，高盘良同志对第四、第五部分作了校对和修改，高执棣同志对全书作了校阅和修改。

我们学识有限，书中难免有许多错误与不当之处，恳请读者给以指正，以便在有再版机会时改正。

编者

1989年9月于北京大学

目 录

第一部分 化学热力学	(1)
§ 1.1 物态方程	(1)
§ 1.2 热力学第一定律	(16)
§ 1.3 热力学第二定律及熵	(37)
§ 1.4 热力学第三定律	(60)
§ 1.5 Helmholtz 自由能(F)和 Gibbs 自由能(G)	(67)
§ 1.6 偏摩尔量及化学势	(93)
§ 1.7 平衡条件及平衡稳定条件	(105)
§ 1.8 热力学量之间的关系	(112)
§ 1.9 相律	(121)
§ 1.10 气体热力学及逸度	(126)
§ 1.11 溶液热力学及活度	(141)
§ 1.12 相变及化学反应热效应	(180)
§ 1.13 相变热力学	(196)
§ 1.14 相图	(215)
§ 1.15 化学反应热力学及平衡常数	(243)
第二部分 统计热力学	(270)
§ 2.1 配分函数	(270)
§ 2.2 体系可及微观状态数与 Maxwell-Boltzmann 统计分布律	(289)
§ 2.3 热力学函数	(299)
§ 2.4 化学平衡	(317)
第三部分 化学动力学	(335)

§ 3.1	反应速率和反应速率常数	(335)
§ 3.2	浓度及温度对反应速率的影响	(342)
§ 3.3	平行反应	(365)
§ 3.4	对峙反应	(372)
§ 3.5	连续反应和稳态近似	(381)
§ 3.6	反应历程的推测	(397)
§ 3.7	光化学反应	(412)
§ 3.8	溶液反应动力学	(421)
§ 3.9	催化反应动力学基础	(430)
§ 3.10	简单碰撞理论	(444)
§ 3.11	过渡态理论	(450)
第四部分	电化学	(464)
§ 4.1	电解质溶液的电导和电迁移	(464)
§ 4.2	电解质溶液的活度及活度系数	(478)
§ 4.3	电极电势	(485)
§ 4.4	电池电动势	(492)
§ 4.5	可逆电池的热力学	(504)
§ 4.6	电动势的测定和应用	(511)
§ 4.7	极化与超电势	(529)
第五部分	表面及胶体化学	(538)
§ 5.1	表面现象	(538)
§ 5.2	胶体化学	(557)
附录		(573)
一、	主要符号	(573)
二、	基本常数	(575)
三、	元素的相对原子质量	(576)
四、	常用数学公式	(580)
五、	物质的标准摩尔热力学函数	(584)
六、	水溶液中物质的标准摩尔热力学函数	(595)

七、有机化合物的标准摩尔燃烧焓.....	(597)
八、物质的标准摩尔 Gibbs 自由能函数及标准摩尔生 成焓.....	(598)
九、标准电极电势.....	(600)
十、水溶液中电解质的活度系数.....	(604)
十一、压缩因子图.....	(606)
十二、逸度系数图.....	(607)

第一部分 化学热力学

§1.1 物态方程

一、提要

均相平衡体系的宏观量之间的关系式称为物态方程。实际上最有用的是可测宏观量之间的关系式。它们是热力学解决问题所依据的重要实验数据之一。今将 PTV 系统的几个典型的物态方程及有关量列出如下。

纯物质理想气体的物态方程

$$PV_m = RT \quad (1-1)$$

或

$$PV = nRT \quad (1-2)$$

混和物理理想气体的物态方程

$$PV = \left(\sum_B n_B \right) RT \quad (1-3)$$

范德华方程

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1-4)$$

或

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

式中的 a 和 b 为范德华常数。

维里 (Virial) 形式的物态方程

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \quad (1-6)$$

式中的 $B(T)$ 、 $C(T)$ 、 $D(T)$ 等分别为第二、三、四等维里系数，它们都只是温度的函数。

物质的压缩因子为

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{PV}{nRT} \quad (1-7)$$

对比温度、对比压力和对比体积为

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad P_r = \frac{P}{P_c}, \quad V_r = \frac{V_m}{V_{c,m}}$$

其中 T_c 、 P_c 、 $V_{c,m}$ 分别是物质的临界温度、临界压力和摩尔临界体积，统称为临界常数。

临界条件为

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1-8)$$

物质的体膨胀系数，等温压缩系数及压力系数分别为

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\chi = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

二、例题解析

【例 1.1】 请得出范德华常数与临界常数之间的关系。

【解析】 含有经验常数的各种物态方程，一般都可通过临界条件 (1-8) 得出物态方程中的经验常数与临界常数之间的关系。这是

一个通用的方法。

对于范德华方程(1-4)，依据临界条件有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_{c,m}-b)^2} + \frac{2a}{V_{c,m}^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_{c,m}-b)^3} - \frac{6a}{V_{c,m}^4} = 0$$

将上列两个方程与临界态的范德华方程

$$\left(P_c + \frac{a}{V_{c,m}^2}\right)(V_{c,m}-b) = RT_c$$

联立便可解得临界常数用范德华常数的表示式

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

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

$$V_{c,m} = 3b$$

而范德华常数用临界常数的表示式为

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

范德华常数 a , b 当然也可用 $V_{c,m}$, T_c 或 $V_{c,m}$, P_c 表示。这些式子的意义就在于用临界常数可求得物态方程中的经验常数。一般情况下, $V_{c,m}$ 在实验上不如 T_c , P_c 容易测准,故手册中所列的 a , b 值大都是由 T_c , P_c 求得的。

【例 1.2】 请得出范德华方程的对比形式。

【解析】 由含经验常数的物态方程得相应的对比态形式,其方法是将经验常数及气体常数 R 用临界常数表示,然后将它们代入原

物态方程并加以整理即可得对比态方程。

对于范德华方程, 由【例 1.1】可得

$$a = 27P_c b^2 = 3P_c V_{c,m}^2$$

$$b = \frac{1}{3} V_{c,m}$$

$$R = \frac{8P_c V_{c,m}}{3T_c}$$

将它们代入范德华方程得

$$\left(P + \frac{3P_c V_{c,m}^2}{V_m^2}\right) \left(V_m - \frac{1}{3} V_{c,m}\right) = \frac{8P_c V_{c,m}}{T_c} T$$

整理后可化为

$$\left\{ \frac{P}{P_c} + \frac{3}{\left(\frac{V_m}{V_{c,m}}\right)^2} \right\} \left(3 \frac{V_m}{V_{c,m}} - 1\right) = 8 \frac{T}{T_c}$$

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

在对比态, 不同物质的气体具有近似相同的对比性质。对比态方程是一种很有用的物态方程。

【例 1.3】 请得出范德华方程的维里形式。

【解析】 解决这类问题有一般性的方法, 其程序是先将物态方程写成下列形式

$$PV = f(T, V)$$

或
$$PV = g(T, P)$$

若用第一式, 将它在零密度 ($V \rightarrow \infty$) 按 $\frac{1}{V}$ 展成 Taylor 级数, 则有

$$PV = (PV)_{V \rightarrow \infty} + \left(\frac{\partial f}{\partial \frac{1}{V}}\right)_{T, V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} + \frac{1}{2!} \left\{ \frac{\partial^2 f}{\left(\frac{1}{V}\right)^2} \right\}_{T, V \rightarrow \infty} \frac{1}{V^2}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{3!} \left\{ \frac{\partial^2 f}{\left(\partial \frac{1}{V}\right)^2} \right\}_{T, V \rightarrow \infty} \frac{1}{V^3} + \dots \\
& + \frac{1}{n!} \left\{ \frac{\partial^n f}{\left(\partial \frac{1}{V}\right)^n} \right\}_{T, V \rightarrow \infty} \frac{1}{V^n} + \dots
\end{aligned}$$

具体求出 $\frac{1}{V^n}$ ($n=1, 2, \dots$) 前的系数便得维里形式的物态方程。

将范德华方程改写成

$$PV_m = - \frac{RT}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{V_m} = f(T, V_m)$$

今知 $(PV_m)_{V_m \rightarrow \infty} = RT$

$$\left(\frac{\partial f}{\left(\partial \frac{1}{V}\right)} \right)_{T, V_m \rightarrow \infty} = \left\{ \frac{RTb}{\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^2} - a \right\}_{V_m \rightarrow \infty} = RTb - a$$

$$\left\{ \frac{\partial^2 f}{\left(\partial \frac{1}{V}\right)^2} \right\}_{T, V_m \rightarrow \infty} = \left\{ \frac{2b^2 RT}{\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^3} \right\}_{V_m \rightarrow \infty} = 2b^2 RT$$

.....

故得 $PV_m = RT + (RTb - a) \frac{1}{V_m} + \frac{1}{2!} \times (2b^2 RT) \frac{1}{V_m^2} + \dots$

或 $\frac{PV_m}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \dots$

这就是范德华方程按零密度展开的维里形式。

【讨论】(1) 范德华方程可用一种特殊简便的方法得出它的维里形式。将范德华方程写成

$$PV_m = \frac{RT}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{V_m}$$

由于 $\frac{b}{V_m} < 1$, 令 $x = \frac{b}{V_m}$, 利用下列公式

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$$

立即可得

$$PV_m = RT \left\{ 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m} \right)^2 + \left(\frac{b}{V_m} \right)^3 + \cdots \right\} - \frac{a}{V_m}$$

$$\text{或} \quad \frac{PV_m}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m} \right)^2 + \cdots$$

这与前面所得的结果相同。显然这里的方法要简便得多。所以，对于具体的物态方程，首先应考查能否用特殊简便的方法解决，若不行，就只好用一般性的方法。

(2) 由于 $Z = \frac{PV_m}{RT}$ 是物质的压缩因子。因此，本题实际上也就是解决了压缩因子按零密度展开的维里形式。

(3) 第二维里系数为零的温度称为 Boyle 温度。遵守范德华方程的物质的 Boyle 温度为

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

作为练习，请读者考虑理想气体物质的 Boyle 温度为多大？

【例 1.4】 请得出遵守范德华方程的物质的体膨胀系数 α 及等温压缩系数 χ 的表达式。

【解析】 如果物态方程能改写成 V 作为 T, P 的显函数形式，直接求微商便可得出 α, χ 的表达式。实际上，许多物态方程不能改写成 V 作为 T, P 的显函数形式，这时可将 V 作为 T, P 的

函数，采用求复合函数微商的方法解决。

范德华方程可写成下列形式

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

为了求出 α 的表达式，可在恒 P 下将上式对 T 求微商，即得

$$0 = \frac{R(V_m - b) - RT\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P$$

由此式解得

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P = \frac{R(V_m - b)V_m^3}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}$$

从而

$$\alpha = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P = \frac{R(V_m - b)V_m^3}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}$$

采用同样的方法，在恒 T 下将范德华方程对 P 求微商，便可得出

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T = \frac{V_m^3(V_m - b)^2}{2a(V_m - b)^2 - RTV_m^3}$$

从而

$$\chi = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T = \frac{V_m^3(V_m - b)^2}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}$$

另外，不难用同法得出压力系数为

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{P(V_m - b)}$$

顺便指出，由于 α ， χ ， β 三者存在下列关系

$$\alpha = \chi\beta P$$

故 α ， χ ， β 三者中只要求得两个，便可用上式直接得出第三者。

现在讨论一个特例。这就是 $a = 0$ ， $b = 0$ 的情况，此时有

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T}, \quad \chi = \frac{1}{P}$$

这与理想气体的结果相同。由于 $a=0$, $b=0$ 的范德华方程就是理想气体的物态方程。故上述结果是当然的。

【例 1.5】 若某物质的 $\alpha = \frac{1}{T}$, $\chi = \frac{1}{P}$ 。请得出该物质的物态方程的形式。

【解析】 例 1.4 表明, 已知物态方程可完全确定出 α , χ , β 与 T , P , V 的关系。本例是例 1.4 的反问题, 即已知 α , χ , β 与 T , P , V 的关系, 求物态方程的形式 (注意, 未必能完全确定出物态方程, 但可获得有关物态方程的某些知识)。

本例可用三种方法解决:

解法 1 采用 $\ln V$ 的全微分公式, 按下列步骤推演

$$\begin{aligned} d \ln V &= \alpha dT - \chi dP \\ &= \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \\ &= d \ln T - d \ln P \end{aligned}$$

整理得
$$d \ln \left(\frac{PV}{T} \right) = 0$$

从而
$$\frac{PV}{T} = R \quad (\text{常数})$$

这就是所能获得的物态方程的形式。至于 R 的数值则定不出来, 只能断定是一个常数。

解法 2 根据 P 的全微分公式, 按下列步骤推演

$$\begin{aligned} dP &= \frac{\alpha}{\chi} dT - \frac{1}{\chi V} dV \\ &= \frac{P}{T} dT - \frac{P}{V} dV \end{aligned}$$

$$\text{即} \quad d \ln P = d \ln T - d \ln V$$

由此也得

$$\frac{PV}{T} = R \quad (\text{常数})$$

解法 3 由已知的 α , κ 分别进行推演, 然后再联合。

$$\text{依据} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T}$$

在固定 P 下上式即为

$$d \ln V = d \ln T$$

$$\text{或} \quad d \left(\frac{V}{T} \right) = 0$$

$$\text{从而得} \quad \frac{V}{T} = c(P) \quad (1)$$

式中的 $c(P)$ 是 P 的函数。

另外, 依据

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P}$$

$$\text{可得} \quad -d \ln V = d \ln P$$

$$\text{即} \quad d \ln(PV) = 0$$

在固定 T 下积分上式即得

$$PV = K(T) \quad (2)$$

式中的 $K(T)$ 是 T 的函数。

联合 (1) 和 (2) 式, 可得

$$\frac{PV}{T} = PC(P) = \frac{K(T)}{T}$$

上式中 $PC(P)$ 只是 P 的函数, $\frac{K(T)}{T}$ 只是 T 的函数, 要使两者

对任意的 P 和 T 都恒等, 只有它们都等于同一个常数, 因此得

$$\frac{PV}{T} = R \text{ (常数)}$$

【例 1.6】 今有一瓶 N_2 气，其温度、压力和体积分别为 298K，506.625kPa， $10^{-3}m^3$ 。经等温过程膨胀到 101.325kPa。设 N_2 气遵守范德华方程。 N_2 的 $a = 0.1368m^6Pamol^{-2}$ ， $b = 3.864 \times 10^{-5}m^3mol^{-1}$ 。请求 N_2 气终态的体积。

【解析】 先据范德华方程由始态的温度，压力和体积求出 N_2 的量 n ，然后据此值求终态的体积。

范德华方程

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

可改写成下列形式

$$n^3 - \frac{V}{b}n^2 + \frac{V^2}{ab}(Pb + RT)n - \frac{PV^3}{ab} = 0$$

将始态的 T ， P ， V 值以及 a ， b 值代入上式即得

$$\left(\frac{n}{mol}\right)^3 - 25.880\left(\frac{n}{mol}\right)^2 + 472.412\left(\frac{n}{mol}\right) - 95.843 = 0$$

此为 $\frac{n}{mol}$ 的三次方程。我们采用尝试法求具有物理意义的根。为

此，用理想气体的物态方程求出的 n 值作为尝试法的起始值。该值为

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(506.625kPa) \times (10^{-3}m^3)}{(8.314JK^{-1}mol^{-1}) \times (298K)} = 0.2045mol$$

$$\begin{aligned} \phi = & \left(\frac{n}{mol}\right)^3 - 25.880\left(\frac{n}{mol}\right)^2 \\ & + 472.412\left(\frac{n}{mol}\right) - 95.843 \end{aligned}$$

现将求 n 的尝试过程列出如下：

• 10 •