

物理化学 理解与讨论

吕瑞东 刘国杰 等编

LIJIE YU TAOLUN



上海科学技术文献出版社

物理化学理解与讨论

吕瑞东 刘国杰 等编

上海科学技术文献出版社

物理化学理解与讨论

吕瑞东 刘国杰 等编

上海科学技术文献出版社出版发行

(上海市武康路2号)

新华书店经销 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 6.25 字数 151,000

1987年1月第1版 1987年1月第1次印刷

印数: 1—5,600

书号: 13192·95 定价: 1.30 元

《科技新书目》128-246

J41 / 212 / 25

前 言

物理化学是一门十分强调概念和逻辑的基础理论课程。长期以来,不论是教师还是学生都希望能有一些教学参考书;随着我国高等教育事业的发展,这种要求就更加强烈了。可是目前除了一些物理化学专著及大部丛书外,却很少有切合教学实际、题材广泛而又短小精悍的教学参考书出版,这就使我们产生了编书的想法。

从1981年起,我们华东化工学院物理化学教研组开展了经常性的教学研究活动,讨论物理化学教学中的有关问题。实践表明,这对提高教学质量起了良好的作用。本书就是在讨论过的七十多个专题中选取了二十四四个编写而成的。这些专题文章有些是对教学中的重点和难点的深入理解,有些是对国内外教材中不甚一致之处的讨论,有些则带有评论的性质或是进一步阐明物理化学概念在工程中的应用等。

我们希望本书能在物理化学教学中起到一些有益的作用,还希望能引起从事物理化学教学工作的同事们对某些问题的兴趣,从而推进物理化学教学研究活动;同时也希望有助于学生深入理解物理化学的重要概念,提高学习物理化学的兴趣。

参加本书初稿编写的有吕瑞东、刘国杰、邹文樵、张贤俊、鲍景旦、张开琴、李永舫、陈大勇。全书由吕瑞东和刘国杰共同整理定稿。在编写过程中得到了教研组许多同志的关心和支持,特别是得到了胡英教授的指导,他还撰写了一篇专题文章。在此我们表示衷心的感谢。

由于我们的业务水平有限,书中不当甚至错误之处,敬请读者批评指正。

编 者

1985年5月

目 录

1	普遍化范德华方程及范德华参数	1
2	热力学第一定律的数学基础	6
3	热力学系统的选择	13
4	化学反应热效应的计算	19
5	温标	25
6	熵变的计算	33
7	熵与能量	39
8	平衡判据与平衡条件	51
9	关于热力学基本方程	61
10	热力学函数偏导数之间的关系	76
11	吉布斯-杜亥姆方程的推导及应用	89
12	热力学第三定律及其几种说法	101
13	玻尔兹曼分布为什么能够代表平衡系统的一切分布 ..	119
14	怎样理解配分函数的物理意义	127
15	从萨古-泰洛德方程谈玻尔兹曼能量分布的适用条件 ..	131
16	表面相的热力学	135
17	拉普拉斯公式的推导及液体的过热现象	142
18	关于开尔文公式的推导	148
19	一个吸附分子所占面积的确定	158
20	化学反应速度常数与平衡常数的关系	161
21	阿仑尼乌斯活化能的托尔曼解释	168

22	过渡状态理论的基本公式推导	174
23	光化学反应的量子效率及反应速度与浓度的关系	181
24	标准电极电位的确定	185

普遍化范德华方程及范德华参数

范德华方程

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

具有结构简单、物理意义明确的优点, 至今仍为研究实际气体的重要理论基础。将这一方程应用于临界点, 所推得的普遍化范德华方程

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

则一直作为说明对应状态原理的理论依据。

应用时常常遇到如下问题: 对于实际气体的 p - V - T 计算, 式(1)与式(2)是否等价? 如果不等价, 那么与式(1)等价的对比方程是什么? 如何用临界参数正确地表示范德华参数 a 和 b ? 下面就这些问题进行讨论。

一、普遍化范德华方程与原范德华方程的关系

要搞清普遍化范德华方程与原范德华方程的关系, 应从前者的推导过程着手。按照物理化学教科书中的常用方法, 首先将范德华方程改写成

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (3)$$

然后利用在临界等温线上, 临界点既是极点又是拐点的性质, 并

假定范德华方程在临界点完全适用,就可得到方程组,

$$p_0 = \frac{RT_0}{V_0 - b} - \frac{a}{V_0^2} \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_0, V_m = V_0} = -\frac{RT_0}{(V_0 - b)^2} + \frac{2a}{V_0^3} = 0 \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_0, V_m = V_0} = \frac{2RT_0}{(V_0 - b)^3} - \frac{6a}{V_0^4} = 0 \quad (6)$$

解方程(5)和(6),得

$$a = \frac{9}{8}RT_0V_0, \quad b = \frac{1}{3}V_0 \quad (7)$$

将式(7)代入式(4),得

$$R = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_0 V_0}{T_0} \quad (8)$$

或临界压缩因子

$$Z_0 = \frac{p_0 V_0}{RT_0} = \frac{3}{8} = 0.375$$

将式(7)、式(8)代回式(1),并引进对比参数 $p_r = \frac{p}{p_0}$, $T_r = \frac{T}{T_0}$, $V_r = \frac{V_m}{V_0}$, 即得普遍化范德华方程。

由以上推导过程可知,式(2)是在范德华方程完全适用于临界点的假设下得到的。对于范德华气体,这个假设是成立的。但对于实际气体,这个假设并不成立。若把实际气体的 p_0 和 V_0 代入范德华方程,算得的 V_m 并不是气体的 V_0 ;或者说,实际气体的 p_0 、 V_0 、 T_0 间的关系并不服从式(8),它们的临界压缩因子 Z_0 并不等于 0.375,而是大部分处在 0.25 至 0.3 之间。所以对于实际气体,普遍化范德华方程(2)与原范德华方程是不等价的,不能用式(2)代替式(1)进行 p - V - T 的计算。

二、实际气体的对比范德华方程

为了找到实际气体的对比范德华方程，可引入临界点体积偏差的概念，其定义为：

$$\Delta V_o = V_m^o - V_o \quad (9)$$

式中 V_m^o 是把实际气体的 p_o 和 T_o 代入范德华方程时算得的摩尔体积。这样， $T = T_o$ ， $p = p_o$ ， $V_m = V_o + \Delta V_o$ 才严格遵循范德华方程。同时，在范德华方程解得的临界等温线上， $V_m = V_o + \Delta V_o$ 处的 $\frac{\partial p}{\partial V_m}$ 和 $\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}$ 也应该等于零，从而可得方程组：

$$p_o = \frac{RT_o}{V_o + \Delta V_o - b} - \frac{a}{(V_o + \Delta V_o)^2} \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_o, V_m = V_o + \Delta V_o} = - \frac{RT_o}{(V_o + \Delta V_o - b)^2} + \frac{2a}{(V_o + \Delta V_o)^3} = 0 \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_o, V_m = V_o + \Delta V_o} = \frac{2RT_o}{(V_o + \Delta V_o - b)^3} - \frac{6a}{(V_o + \Delta V_o)^4} = 0 \quad (12)$$

把 a 、 b 、 ΔV_o 看作变量，解式(10)、(11)、(12)三式组成的方程组，得

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_o^2}{p_o} \quad b = \frac{RT_o}{8p_o} \quad (13)$$

$$\Delta V_o = \frac{3RT_o}{8p_o} - V_o \quad (14)$$

将式(13)的 a 、 b 值代入范德华方程中，并引入对比参数，即得

$$\left[p_r + \frac{\frac{27}{64}}{(Z_c V_r)^2} \right] \left(Z_c V_r - \frac{1}{8} \right) = T_r \quad (15)$$

式(15)就是实际气体的对比范德华方程。式中除有对比参数外,还包含实际气体的临界压缩因子 Z_c 。[其值不同于式(8)所示],因此,是一个三参数对比状态方程式。由于考虑了临界点的体积偏差,它的导出已不需任何假设,所以,对于实际气体的 p - V - T 计算,式(15)才与原范德华方程完全等价。

三、从临界参数求范德华参数

范德华参数的求取一般有两种方法。一种是取某一范围内实际气体的 p 、 V 、 T 实验数据,依非线性最小二乘法拟合求出;这样得到的参数在拟合所用实验值范围内是比较准确的,但此范围以外的适合情况就难以预料了。另一种是利用临界等温线上临界点的特殊性质,求出以临界参数表示的 a 、 b 值;这样得到的范德华方程适用范围广,能够体现方程本身应有的准确度。

式(7)是以 T_c 、 V_c 表示的 a 、 b 值。如果将式(8)与式(7)结合,还可得到以 p_c 、 T_c 或 p_c 、 V_c 表示的 a 、 b 值:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (16)$$

$$a = 3p_c V_c^2 \quad b = \frac{1}{3} V_c \quad (17)$$

因为式(8)对实际气体是不成立的,故按式(7)、(16)、(17)求得的三组 a 、 b 值是不会相同的,那么取哪一组合适呢?有的教材认为由于 V_c 值的准确度较差,所以取式(16)进行计算。我们认为,这一结论是正确的,但说法不妥,不是因为 V_c 的准确度差而不取另两组,而是因为那两组公式对于实际气体是不符合的,它们

是在范德华方程适合临界点的假设下导得的。式(16)虽然也是这样得到的,但由于假设引起的临界点体积偏差在建立式(16)时被消去,以致所得结果与式(13)完全相同,而式(13)是在没有作任何假设的情况下得到的,因此,在利用实际气体的临界参数计算 a 、 b 值时,应采用式(13)或式(16)。

(李永舫)

热力学第一定律的数学基础

热力学第一定律是能量守恒及转化定律，这是一个自然界普遍遵守的定律，迄今为止，人类还没有发现过违背这个定律的现象。对于封闭系统，它可用下式表示

$$\Delta U = Q - W \quad (1)$$

意即系统内能的增加等于吸收的热与获得的功之和。式(1)亦称热力学第一定律的数学式。

然而，这并不是热力学第一定律的全部含义，甚至可以说并不是热力学第一定律的主要含义。如从质和量两方面来认识，式(1)只表示了第一定律在量上的关系，而没有充分说明质的含义。

从质的方面来看，当系统从一个状态变化到另一状态时，它所吸收的热或获得的功是不确定的，要看系统怎样变化，亦即它是循着怎样的途径变化的。但是，它们的和却与变化的途径无关，无论系统是循着哪条途径变化的，它们的和是相同的，即系统存在一个状态函数——内能，这才是热力学第一定律的本质所在。

因此，热力学第一定律应叙述为：如果给定了系统的状态，系统的内能就单值地确定了。

不难发现，热力学第一定律的数学描述就是建筑在这个基础上。

一、状态函数与过程变量的数学描述

设有一个组成不变的均相封闭系统，经历了一个微小的可

逆变化, 则不管是热量、功还是内能的变化, 都可表示成

$$M(V, T)dT + N(V, T)dV \quad (2)$$

的形式, 其中 $M(V, T)$ 和 $N(V, T)$ 是独立变数 V 和 T 的两个函数。

现在, 如果系统经历的是一个宏观的可逆变化, 由 A 态循着 L_1 变到 B 态, 然后再由 B 态循着路线 L_2 返回 A 态, 就象图 2-1 所示, 则系统热、功和内能的变化可由循环积分

$$\oint M(V, T)dT + N(V, T)dV$$

表示。在数学上, 如果函数 M 、 N 以及它们的一阶导数 $\frac{\partial M}{\partial V}$ 和 $\frac{\partial N}{\partial T}$, 在曲线 L_1 和 L_2 上以及它们所包围的 D 域内均连续, 必然有

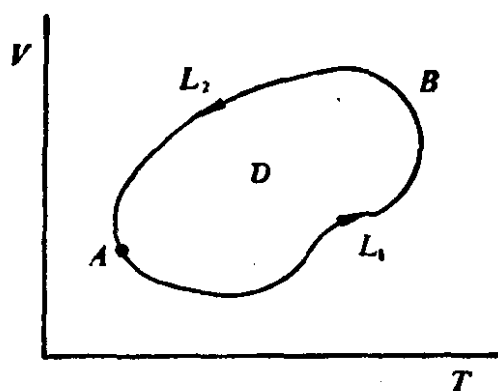


图 2-1 组成不变的均相系统的 V - T 图

$$\begin{aligned} & \oint M(V, T)dT \\ & + N(V, T)dV \\ & = \iint_D \left(\frac{\partial N}{\partial T} - \frac{\partial M}{\partial V} \right) dT dV \end{aligned} \quad (3)$$

这个公式称为格林公式。

式(3)存在两种情况:

$$(1) \quad \frac{\partial N}{\partial T} = \frac{\partial M}{\partial V}$$

由此可得

$$\oint M(V, T)dT + N(V, T)dV = 0$$

$$\text{即} \quad \int_{AL_1B} M(V, T)dT + N(V, T)dV$$

$$= \int_{AL_1B} M(V, T)dT + N(V, T)dV \quad (4)$$

若某物理量在系统的微变中符合这种情况, 其变化只取决于系统的初终状态, 而与途径无关。由于 $\partial N/\partial T = \partial M/\partial V$ 是 $M(V, T)dT + N(V, T)dV$ 为某函数(设用 f 表示)全微分的必要和充分条件, 所以

$$df = M(V, T)dT + N(V, T)dV$$

于是
$$\oint df = 0$$

$$\int_{AL_1B} df = \int_{AL_1B} df = \int_A^B df = f_B - f_A$$

由上述热力学第一定律的叙述可见, 系统的内能正属于此。因此

$$dU = M(V, T)dT + N(V, T)dV \quad (5)$$

而
$$M(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$N(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

(2)
$$\frac{\partial N}{\partial T} \neq \frac{\partial M}{\partial V}$$

由式(3)可得

$$\oint M(V, T)dT + N(V, T)dV \neq 0$$

即
$$\int_{AL_1B} M(V, T)dT + N(V, T)dT \neq \int_{AL_1B} M(V, T)dT + N(V, T)dV \quad (6)$$

符合此种情况的物理量, 在系统状态变化时, 其量随变化途径而异。而且, 伴随着系统的微变, 这种物理量是不能用全微分表示的。

很明显, 功是属于此列的。因为根据膨胀功的定义, 在系统

经历一可逆微变时,元功为 $p dV$, 这相当于式(2)中的

$$M(V, T) = 0, \quad N(V, T) = p$$

不难证明 $\frac{\partial N}{\partial T} \neq \frac{\partial M}{\partial V}$

因此,元功是不能用全微分表示的。

于是,由热力学第一定律的数学式,可得系统可逆微变时吸收的热为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

这相当于式(2)中的

$$M(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad N(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p$$

显然, $\frac{\partial N}{\partial T} \neq \frac{\partial M}{\partial V}$

因此,热也属此列。

上面的叙述,不仅说明了为什么伴随着系统的微变内能可用全微分表示,而热和功则不能,而且还为组成不变的均相封闭系统提供了计算热、功及内能变化的基本公式

$$\Delta U = \int_A^B dU = \int_A^B \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (7)$$

$$W = \int_{ALB} p dV \quad (8)$$

$$Q = \int_{ALB} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (9)$$

二、 Q 、 W 和 ΔU 的计算

1. ΔU 的计算

如上所述,对于组成不变的均相封闭系统中发生的变化

$$\Delta U = \int_A^B \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

由于这是一个状态积分,与变化经历的途径和方式都无关,因此不管是恒温、恒压、恒容,还是绝热过程,也不管是可逆,还是不可逆过程,式(7)都适用。

根据物理意义,式(7)也可写成

$$\Delta U = \int_A^B n C_V dT + p_i dV \quad (10)$$

式中 C_V 是物质的恒容摩尔热容, p_i 是物质的内压。由于一般情况下, C_V 仅是温度的函数, p_i 可近似认为仅是体积的函数,所以,式(10)也可近似地写成

$$\Delta U = \int_{T_A}^{T_B} n C_V dT + \int_{V_A}^{V_B} p_i dV \quad (11)$$

这就使 ΔU 的计算十分方便。

当系统为理想气体时,

$$\Delta U = \int_{T_A}^{T_B} n C_V dT = n C_V (T_B - T_A) + n R T \ln \frac{V_B}{V_A}$$

当系统为范德华气体时,

$$\Delta U = n \left(\int_{T_A}^{T_B} C_V dT + \frac{a}{V_{mA}} - \frac{a}{V_{mB}} \right)$$

当系统为液体或固体时,由于它们的压缩性很小,

$$\Delta U \approx n \int_{T_A}^{T_B} C_V dT$$

2. W 的计算

可逆膨胀功

$$W = \int_{A \rightarrow B} p dV$$

是一个线积分。它相当于 $\int_{V_A}^{V_B} p dV$ 再加上一个条件方程。须知