

# 物理化学教学中的几个问题

陈良坦 张来英 吴金添

(厦门大学化学化工学院化学系 厦门 361005)

在长期的物化教学中,笔者常为一些表面上看似简单但认真推敲后却令人费解的问题所困惑,现提出与同行讨论。

## 1 二组分液气相图极值点的自由度

在大多数二组分液气相图中,由于不同组分分子间作用力的差异,往往使溶液的蒸气压偏离拉乌尔定律的预测值。当这种偏差很大时,便会在  $T-x$  图上出现极值点。此时,体系中气相与液相的组成相同,温度亦有定值。按理说,条件自由度  $f^* = 0$  但根据相律得到的条件自由度  $f^* = 1$  ( $f^* = 2 - 2 + 1 = 1$ ),与实验结果相矛盾。为了使理论的结果与实验一致,现行教科书中的处理方法是引入在极值点两相组成相同这样一个限制条件。这种处理方法似乎合情合理 ( $f^* = 2 - 2 + 1 - 1 = 0$ ),但仔细斟酌,却有欠妥之处。一是只有纯物质才具有气液两相组成相同的性质,但是恒沸物的组成却是随体系压力而变化的;二是它也无法反映出恒沸点处真实的数学特征,因为不管是气液两条曲线的相切点(如图 1 a)或相交点(如图 1 b)都能满足两相组成相等这个条件。若单纯从上述观点分析,下列两个相图都应该是正确的。但这是违背热力学基本规律的,因为在一定的状态下,其相图是惟一的。

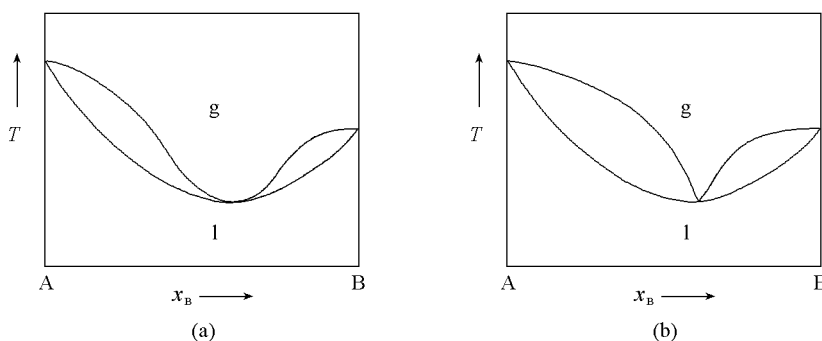


图 1 完全互溶二组分体系气液平衡相图

(a) 正确的, (b) 错误的

我们认为,严格处理上述问题的方法是引入在极值点处的数学特征作为限制条件,这可以从描述二组分液气平衡体系的下列公式给以说明。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y_B}\right)_p = \frac{(x_B - y_B) \left(\frac{\partial \mu_B^g}{\partial y_B}\right)_{T,p}}{y_B (x_B (S_B^g - S_B^l) + y_A (S_A^g - S_A^l))} \quad (1)$$

在图 1 a 中,  $\left(\frac{\partial T}{\partial y_B}\right)_p = 0$  因此,  $x_B = y_B$ 。而图 1 b 显然是错误的, 但现在仍有一些教科书出现图 1 l 的错误, 这是很不应该的。

上述处理方法可用于解释物化实验中有关相图的一些问题。如由于分馏及过热的存在, 学生经常作出如图 1 b 的相图; 如为什么液气相图中的恒沸点是相切点而固相部分互溶的固液相图中的低共熔点却是相交点等。此外, 对于单组分体系, 如果这时利用临界点的数学特征 (在临界点压力对体积的一阶导数和二阶导数均为 0), 同样可较好地回答在临界点处  $f=0$  这个特定情况下的自由度问题, 此处不再赘述。

综上所述, 对于极点、临界点这类具有一定数学特征体系的相律表述, 可采用如半透膜、刚壁等特定条件下的相律表达式, 但补充的附加条件应是其具有的数学特征。

## 2 恒温可逆和绝热可逆过程功的比较

在化学热力学教学中, 恒温过程和绝热过程是两种非常重要的过程。两者的根本差别在于后者在过程中由于内能的消耗 (膨胀过程) 或增加 (压缩过程) 必然引起体系温度的变化。因此, 如果有两个全同的气体体系, 让它们从同一始态出发分别沿可逆的恒温途径和绝热途径变化下去, 无论如何是达不到同一终态的。这在  $p-V$  图上, 则表现为一条可逆绝热线和一条可逆恒温线至多只能相交于一点。否则就要违背热力学第一定律。

由于功与过程有关, 因此, 若从同一始态出发, 分别沿恒温可逆途径和绝热可逆途径变化到同样的终态体积 (图 2 a 图 2 b) 或终态压力 (图 2 c 图 2 d), 则原则上只能从图 2 a 图 2 b 图 2 c 图上比较两者体积功的相对大小, 而图 2 d 图并不能作比较。(图中恒温可逆功用  $W_T$  表示, 绝热可逆功用  $W_a$  表示。)

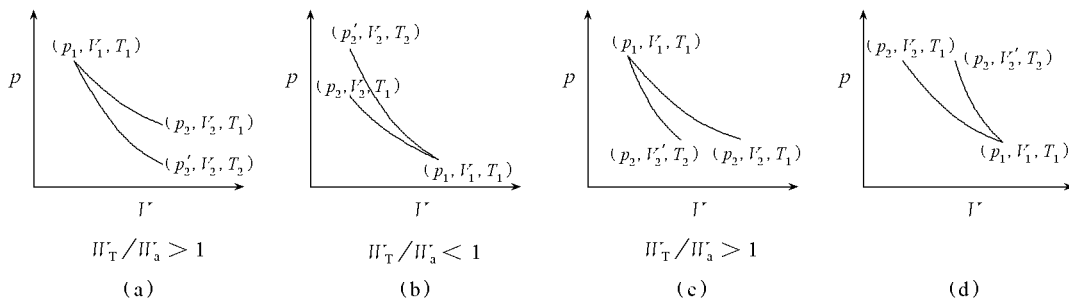


图 2 理想气体等温可逆和绝热可逆过程示意图

- (a) 从同一始态膨胀到相同的终态体积, (b) 从同一始态压缩到相同的终态体积,  
(c) 从同一始态膨胀到相同的终态压力, (d) 从同一始态压缩到相同的终态压力

下面从数学上对上述结论加以证明。

设体系为理想气体。在图 2 中, 恒温可逆过程功  $W_T$  和绝热可逆过程功  $W_a$  分别为:

$$W_T = nRT_1 \ln \left[ \frac{V_1}{V_2} \right] \quad (\text{图 2 a 图 2 b}), \quad W_T = nRT_1 \ln \left[ \frac{p_2}{p_1} \right] \quad (\text{图 2 c 图 2 d})$$

$$W_a = \frac{nRT_1}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] \quad (\text{图 2-a 图 2-b}), \quad W_a = \frac{nRT_1}{1 - \gamma} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}} \right] \quad (\text{图 2-c 图 2-d})$$

对图 2 a

$$\frac{W_T}{W_a} = \frac{(1 - \gamma) \ln(V_1 N_2)}{1 - \left( \frac{V_1}{V_2} N_2 \right)^{\gamma-1}} \quad (2)$$

(2)式中,  $\gamma = C_p / C_V > 1$ , 当  $V_1 / N_2 \rightarrow 1$ ,  $W_T / W_a$  是个  $0/0$  不定式, 数学上可用罗必塔法则求极限, 即:

$$\lim_{V_1 / N_2 \rightarrow 1} \frac{W_T}{W_a} = \lim_{V_1 / N_2 \rightarrow 1} \frac{(1 - \gamma) \frac{1}{(V_1 / N_2)}}{(1 - \gamma) (V_1 / N_2)^{\gamma-2}} = \lim_{V_1 / N_2 \rightarrow 1} \frac{1}{(V_1 / N_2)^{\gamma-1}} \geq 1 \quad (3)$$

当  $V_1 / N_2 \rightarrow 0 (V_2 \rightarrow \infty)$ ,  $W_T / W_a > 1$ , 由此可见,  $V_1 / N_2$  在  $(0, 1)$  许可变化范围内均有  $W_T \geq W_a$ 。这与  $p-V$  图上的积分面积比较一致。同理可得, 在图 2 b 中有  $W_a \geq W_T$ , 图 2 c 中有  $W_T \geq W_a$ , 均与  $p-V$  图上的积分面积比较结论相符合。

对于图 2 d 虽然无法从图上的积分面积比较两者功的相对大小, 但仍可从数学上加以比较。为方便处理, 仍设体系为理想气体。则:

$$\frac{W_T}{W_a} = \frac{(\gamma - 1) \ln(p_1 / p_2)}{1 - (p_1 / p_2)^{\frac{1}{\gamma-1}}} \quad (4)$$

当  $p_1 / p_2 \rightarrow 1$ ,  $W_T / W_a$  还是  $0/0$  不定式, 应用罗必塔法则求 (4) 极限得:

$$\lim_{p_1 / p_2 \rightarrow 1} \frac{W_T}{W_a} = \lim_{p_1 / p_2 \rightarrow 1} \frac{(\gamma - 1) \frac{1}{(p_1 / p_2)}}{((\gamma - 1) / \gamma) (p_1 / p_2)^{\frac{1}{\gamma}-2}} = \lim_{p_1 / p_2 \rightarrow 1} \gamma (p_1 / p_2)^{1-\frac{1}{\gamma}} > 1 \quad (5)$$

$W_T > W_a$ 。

当  $p_1 / p_2 \rightarrow 0$ ,  $W_T / W_a$  是  $\infty / \infty$  不定式, 同样应用罗必塔法则求 (5) 式极限得:

$$\lim_{p_1 / p_2 \rightarrow 0} \frac{W_T}{W_a} = \lim_{p_1 / p_2 \rightarrow 0} \gamma (p_1 / p_2)^{1-\frac{1}{\gamma}} = 0 < 1 \quad (6)$$

$W_T < W_a$ 。

由此可见, 当  $p_1 / p_2$  在  $(0, 1)$  许可变化范围内,  $W_T / W_a$  并非呈单调变化, 而是从小于 1 变化到大于 1。因此,  $p_1 / p_2$  在  $(0, 1)$  许可变化范围内, 总可以找到某一点, 使得  $W_T / W_a = 1$ 。当然, 这一点  $p_1 / p_2$  的值与  $\gamma$  值有关, 可采用作图法或尝试法求得对应于不同  $\gamma$  值时的  $p_1 / p_2$  为:  $\gamma = 1.3333$ ,  $p_1 / p_2 = 0.1110$ ;  $\gamma = 1.4000$ ,  $p_1 / p_2 = 0.1068$ ;  $\gamma = 1.6667$ ,  $p_1 / p_2 = 0.0950$ 。

从上述结论得到的另一个有趣的推论是, 某一可逆热机按图 2 d 图所示从  $(p_2, V_2, T_1)$  出发完成一循环过程。如果控制条件使恒温可逆过程的功与绝热可逆过程的功相互抵消, 则热机的效率与理想气体的性质有关。即:

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{nC_{p,m}(T_2 - T_1)} = \frac{R}{C_{p,m}} \quad (7)$$

(7) 式表明: 上述热机的效率大小以单原子理想气体的效率最大, 双原子理想气体次之, 多原子理想气体最小, 三者分别为 25.27%、14%

从以上讨论可以看出, 若理想气体从同一始态出发分别沿可逆的恒温途径和绝热途径压

缩到同一终态压力, 一般情况下是无法比较恒温可逆过程与绝热可逆过程功的相对大小的。

可以从宏观上对造成上述差异的原因作定性的分析。在压缩的初期, 由于两者的终态体积差别较小, 而绝热可逆过程必须消耗一部分功在温度的升高上, 因此有  $W_a > W_T$ ; 当压力较大时, 两者的终态体积差别较大, 在两者的终态压力相同时, 恒温可逆过程所消耗的功远大于绝热可逆过程由于体积变化所消耗的功, 因此有  $W_T > W_a$ 。

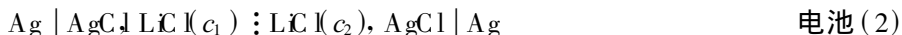
### 3 液接电势的计算问题

在有关液接电势的计算中, 有时会出现这样的题目: 对某一浓差电池, 分别测得电池在有液接电势存在和用盐桥消除液接电势后的电动势值, 则两者之差便为液接电势  $E_b$ 。我们认为这样的题目并不严格, 因为实验上并不能用测可逆电动势的方法(对消法)准确地测得有液接电势存在时的电池电动势。因此液接电势的值只能从理论上计算。

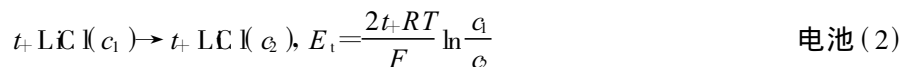
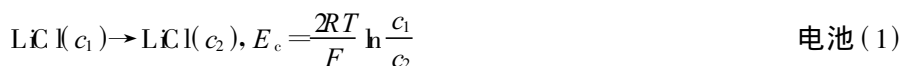
上述问题经常在学生中引起的困惑是: 既然液接电势的数值可正可负(从对称电解质液接电势的计算公式  $E_b = (t_- - t_+) \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_2}{a_1}$  可得到证明), 因此, 对同一电池, 消除液接电势后的可逆电动势值应可大于或小于有液接电势存在的不可逆电势值。但此结论是违背热力学第二定律的。

应该说, 上述计算液接电势的理论公式并没有错, 而热力学定律更是不容置疑的。问题在于热力学第二定律关于可逆过程对外做功比不可逆过程对外做功大的前提条件是两者均有同样的始终态, 而实际上对于某一电池, 有液接电势存在和用盐桥消除液接电势后的电池反应式是不同的, 因此, 两者是不可比较的。

事实上, 对始终态涉及同一电解质的两个不同形式的浓差电池如:



电池(1)为已消除液接电势的双联浓差电池, 设其电动势为  $E_c$ ; 电池(2)为有液接电势存在的浓差电池, 设其电动势为  $E$ 。可以导出对应于两个电池的反应式及电动势的表达式如下:



由于  $t_+ < 1$ , 因此,  $E_c > E$ , 即消除液接电势的电池的可逆电动势值应大于有液接电势存在的不可逆电势值。

对以上几个问题的疑问和讨论恳望得到专家和同仁的批评指正。

### 参 考 文 献

- 1 Garland C W. Experiments in Physical Chemistry. 7th Ed New York McGraw-Hill 2003
- 2 苏文焯. 大学化学疑难丛书——热力学定律. 福州: 福建科学出版社. 1988