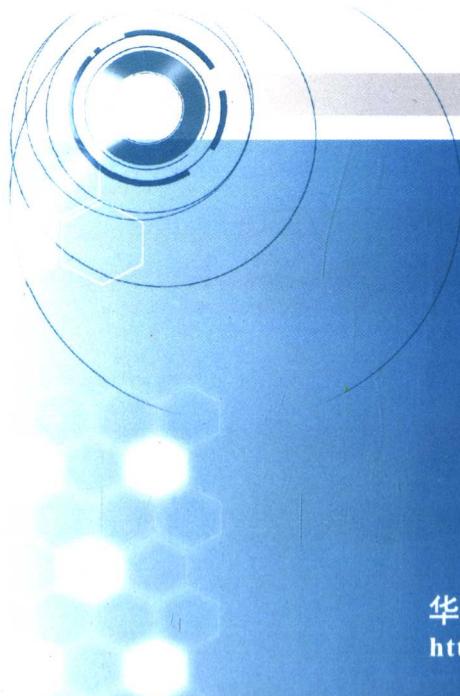


21世纪高等医药院校药学辅导教材

物理化学 学习与解题指南

郭林 王凯平 主编
潘育方 沈雪松 副主编



华中科技大学出版社
<http://press.hust.edu.cn>

21世纪高等医药院校药学辅导教材

物理化学学习与解题指南

主编 郭林 王凯平

副主编 潘育方 沈雪松

编者 (以姓氏笔画为序)

马伯岩 王凯平 沈雪松

汪继红 杨尚君 辛懋

吴文娟 罗三来 郭林

胡明慧 秦雪莲 雷彤

潘育方

华中科技大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习与解题指南/郭 林 王凯平 主编
武汉:华中科技大学出版社,2005年6月

ISBN 7-5609-3389-0

- I. 物…
- II. ①郭… ②王… ③潘… ④沈…
- III. 物理化学-高等学校-自学参考资料
- IV. O64

物理化学学习与解题指南

郭 林 王凯平 主编

责任编辑:胡章成

封面设计:潘 群

责任校对:刘 纪

责任监印:张正林

出版发行:华中科技大学出版社

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:华中科技大学印刷厂

开本:850×1168 1/32 印张:16.5 字数:400 000

版次:2005年6月第1版 印次:2006年5月第2次印刷 定价:21.80元

ISBN 7-5609-3389-0/O·349

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

内 容 简 介

本书是高等医药院校《物理化学》学习指导书，是根据医药专业学生的培养目标、对物理化学的学习要求编写而成的。

全书共八章，即热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、相平衡、电化学、化学动力学、表面現象和胶体。每一章分为四个部分：重点提要、例题解析、习題和参考答案。

本书可作为高等医药院校物理化学课程的教学参考书，也可供其他各类高等院校各专业学生学习物理化学时参考。

前　　言

物理化学是药学专业及医学专业七年制的一门重要基础课。物理化学的基本概念比较抽象，公式特别多，而且在公式的推导及应用时，都有各种严格的限制条件，稍不注意，就会出错，这就使学生学习时感到困难。

本书与侯新朴主编的《物理化学》（人民卫生出版社，第五版）章序相同，本书的内容由各章的重点提要、例题解析、习题和参考答案四部分组成。

重点提要是根据我们多年教学经验和体会编写而成的；例题解析是从现行教科书中精心挑选出来的，题型多样（包括填空题、问答题、判断题、选择题、计算题、证明题等），题目具有典型性、代表性。

对于初学物理化学的学生或已经学过尚需复习、巩固并进一步加深理解的读者，研读本书后，定能增强信心，找到学习物理化学的方法和解题技巧。

本书由华中科技大学同济医学院药学院、广东药学院、桂林医学院三所院校共同编写。参编者有郭林、王凯平、汪继红、杨尚君、马伯岩、胡明慧、潘育方、吴文娟、雷彤、罗三来、沈雪松、辛懋、秦雪莲。全书由郭林、王凯平定稿。

限于编者的水平，本书难免有错误或欠妥之处，敬请读者批评指正。

编　　者
于华中科技大学同济医学院

目 录

第一章 热力学第一定律	(1)
重点提要	(1)
例题解析	(11)
习题	(45)
参考答案	(50)
第二章 热力学第二定律	(64)
重点提要	(64)
例题解析	(75)
习题	(120)
参考答案	(125)
第三章 化学平衡	(142)
重点提要	(142)
例题解析	(147)
习题	(172)
参考答案	(176)
第四章 相平衡	(189)
重点提要	(189)
例题解析	(213)
习题	(239)
参考答案	(243)
第五章 电化学	(253)
重点提要	(253)
例题解析	(266)
习题	(308)

参考答案	(311)
第六章 化学动力学	(320)
重点提要	(320)
例题解析	(333)
习题	(366)
参考答案	(372)
第七章 表面现象	(389)
重点提要	(389)
例题解析	(402)
习题	(423)
参考答案	(428)
第八章 胶体	(439)
重点提要	(439)
例题解析	(450)
习题	(467)
参考答案	(470)
物理化学上学期试题(一)	(479)
物理化学上学期试题(一)参考答案	(483)
物理化学上学期试题(二)	(485)
物理化学上学期试题(二)参考答案	(490)
物理化学上学期试题(三)	(493)
物理化学上学期试题(三)参考答案	(496)
物理化学下学期试题(一)	(499)
物理化学下学期试题(一)参考答案	(503)
物理化学下学期试题(二)	(506)
物理化学下学期试题(二)参考答案	(510)
物理化学下学期试题(三)	(512)
物理化学下学期试题(三)参考答案	(516)

第一章 热力学第一定律

重 点 提 要

一、基本概念

1. 体系与环境

体系：我们所选择的研究对象。

环境：在体系周围与体系有关系的物质。

根据体系与环境间物质与能量交换情况的不同，可将体系分为以下三种：①隔离体系；②封闭体系；③敞开体系。

2. 性质、状态、状态函数

(1) 性质：体系的温度、压力、体积、密度……都是体系的热力学性质，简称性质。它们都是宏观量，并且可以改变。

按性质的特点，可将其分为两大类：①广度性质（或容量性质）；②强度性质。

(2) 状态：体系热力学性质的综合表现。

当体系的各种性质确定时，体系的状态就确定了；反之，体系的状态一定，则其性质也就有确定的数值。所以体系的性质是状态的单值函数。

(3) 状态函数：体系的热力学性质称为状态函数。

状态函数有以下的特性：①在一定条件下，体系的状态一定，状态函数有唯一确定的数值；②条件变化，体系状态发生变化。若体系的始、末态一定，则状态函数的改变值一定，与体系状态变化时所经历的具体过程无关；③状态函数在数学处理上可以使用全微分。

(4) 状态函数法：在相同的始、末态之间设计简单（或必须）的过程，代替实际进行的过程。计算设计过程的状态函数的改变值 ΔU 、 ΔH ……便可得到实际进行过程的 ΔU 、 ΔH ……这种处理方

法称为状态函数法。

3. 热力学平衡状态

当体系的性质不随时间而改变，此时体系就处于热力学平衡态。真正的热力学平衡态应当同时包括以下四个平衡关系：①热平衡；②力学平衡；③化学平衡；④相平衡。

4. 过程和途径

过程：体系状态发生变化的经过。

途径：完成过程的具体步骤。

热力学常见的过程分述如下。

(1) 等温和恒温过程。

等温过程： $T_{始} = T_{终} = T_{环} = \text{常数}$ ， $\Delta T = 0$ 。

恒温过程： $T_{始} = T_{终} = \text{常数}$ ， $dT = 0$ 。

(2) 等压和恒压过程。

等压过程： $p_{始} = p_{终} = p_{环} = \text{常数}$ ， $\Delta p = 0$ 。

恒压过程： $p_{始} = p_{终} = \text{常数}$ ， $dp = 0$ 。

(3) 恒容过程：过程中体系的体积不变， $dV = 0$ 。

(4) 循环过程：体系始、末态相同的过程。

(5) 绝热过程：过程中体系与环境无热量交换。

(6) 可逆过程：体系从状态 A 变化到状态 B，若能使体系从状态 B 回复到状态 A，而且环境也回复原状的过程。

可逆过程有如下特点：①可逆过程由一系列无限接近平衡的状态组成；②过程中体系与环境的某强度因素只差一无穷小值；③过程完成要无限长的时间；④过程沿着原途径反向进行时，体系和环境均可复原；⑤可逆过程作最大功，消耗最小功。

可逆过程是理想过程，但如下实际过程可以看成是可逆过程：①温度差无限小的传热过程；②压力差无限小的体积变化过程；③恒温、恒压可逆相变过程（即在正常相变点进行的相变）。

5. 体系状态变化的类型

在化学热力学的讨论范围内，体系状态变化的类型有如下三种。

(1) 单纯状态变化:体系的 T 、 p 、 V 发生变化。

(2) 相变化:体系的聚集状态发生了变化。

① 恒温、恒压可逆相变化。在两相平衡条件下进行的相变化称为恒温、恒压可逆相变化。例如,水在 25 ℃时的饱和蒸气压为 3168 Pa, 则在 25 ℃、3168 Pa 下水和水蒸气的相互转变过程就是恒温、恒压可逆相变过程。同理,水在 100 ℃时的饱和蒸气压为 101325 Pa, 则在 100 ℃、101325 Pa 下水和水蒸气的相互转变过程也是恒温、恒压可逆相变过程,即在正常相变点进行的相变都是恒温、恒压可逆相变过程。又如,在 101325 Pa 下,苯的沸点是 80.2 ℃,则在此条件下,苯蒸气和液态苯的相互转变过程是恒温、恒压可逆相变过程;而在 101325 Pa 下,苯的凝固点是 5 ℃,则在此条件下,液态苯与固态苯的相互转变过程也是恒温、恒压可逆相变过程。

② 恒温、恒压不可逆相变化。不在两相平衡条件下进行的相变化称为恒温、恒压不可逆相变。例如,101325 Pa、110 ℃下过热水与水蒸气的相互转变过程;101325 Pa、-5 ℃下过冷水与冰的相互转变过程都是恒温、恒压不可逆相变过程。

③ 相变热。在恒压、只作体积功的条件下,无论是可逆相变,还是不可逆相变,其相变热都为 $Q_p = \Delta H$, 称为相变热或相变焓。

一般常见物质在正常相变点的相变热可查手册或由实验测定,其他条件下的可逆相变热及不可逆相变热可采用状态函数法根据正常相变点的相变热数据计算。

(3) 化学变化:体系发生化学变化,其组成改变。

6. 内能

内能:体系内部的能量,是容量性质,以 U 表示,具有能量的量纲。

内能包括:①分子运动的动能;②分子间相互作用的势能;③分子内的能量(电子激发能、原子核内能……)。

内能的绝对值目前尚未能测出。对于理想气体，由于分子间无作用力，其内能只是温度的函数，即

$$U = f(T)$$

7. 功和热

(1) 热：体系与环境间因温度不同而传递的能量，以 Q 表示。规定，体系吸热， Q 为正值；体系放热， Q 为负值。

(2) 功：除热以外，体系与环境间所传递的任何形式的能量，以 W 表示。规定，体系对环境作功， W 为正值；环境对体系作功， W 为负值。

功和热都不是体系的性质，它们只是在体系状态发生变化的过程中与环境交换能量时才出现，所以功和热都不是状态函数，在数学上不能用全微分的方法处理，其微小变量用 δW 、 δQ 表示。

在化学热力学中，常把体积功与非体积功加以区别，非体积功用 W' 表示。

二、体积功及其计算

体积功：伴随着体系体积变化而传递的能量。体积功的计算公式为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$$

几种常见过程体积功的计算如下。

1. 理想气体单纯状态变化过程

(1) 恒温可逆过程：

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$

(2) 恒外压过程：

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = p_e(V_2 - V_1) = p_e \Delta V$$

(3) 恒压过程：因为 $p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = \text{常数}$ ，所以

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = p \Delta V$$

(4) 恒容过程: 因为 $dV=0$, 所以

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = 0$$

(5) 自由膨胀过程(即向真空膨胀): 因为 $p_e=0$, 所以

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = 0$$

2. 恒温、恒压可逆相变过程

计算体积功时, 一般有一相为气相(蒸发、升华等), 忽略液体或固体的体积, 把气体看成理想气体, 可得

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = p(V_2 - V_1) = pV_2 - pV_1 = nRT$$

3. 等温、等压化学反应过程

忽略反应体系中液、固态物质的体积, 把气态物质看成理想气体, 可得

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = p(V_f - V_i) = n_{g,f} RT - n_{g,i} RT = \Delta n_g RT$$

三、热力学第一定律

热力学第一定律的本质就是能量守恒。封闭体系中热力学第一定律的数学表达式为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad \text{或} \quad \Delta U = Q - W$$

公式的意义: 封闭体系的状态发生变化时, 其内能的改变值等于所吸收(或放出)的热与所作(或所得)的功之差。

若体系只作体积功, $W = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$, 则第一定律为

$$\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$$

若为只作体积功的恒容过程, 因为 $W=0$, 则第一定律为

$$\Delta U = Q_V$$

这说明, 只作体积功的体系, 在恒容条件下, 内能的改变等于

体系吸收或放出的热量。

四、焓

焓的定义为 $H=U+pV$ 。焓是体系的容量性质、状态函数，具有能量的量纲。它的绝对值目前尚未能测出。

对于只作体积功的体系，在等压过程中焓的变化等于体系吸收或放出的热量，即

$$\Delta H = Q_p \quad \text{或} \quad dH = \delta Q_p$$

五、热容

对于只作体积功的体系，有 $\Delta U = Q_V$ ， $\Delta H = Q_p$ 。这两个公式将状态函数的改变值 ΔU 、 ΔH 和与过程有关的量 Q 联系起来，可使 Q 的计算得以简化。另一方面，在不发生相变化及化学变化时，也可依据以上关系由 Q_V 和 Q_p 得到 ΔU 和 ΔH ，而 Q_V 和 Q_p 的计算就要应用热容。

热容的定义为

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{及} \quad C_m = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

(无相变化，无化学变化，只作体积功)

因为 δQ 与过程有关，所以 C 也与过程有关。

1. 恒容热容

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} \quad \text{及} \quad C_{V,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

单位： $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

无相变化，无化学变化，只作体积功的体系（固体、液体、气体）在恒容过程中的热量及内能变化值的计算为

$$\Delta U = Q_V = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$$

若 $C_{V,m}$ 可以看成常数，则

$$\Delta U = Q_V = n C_{V,m} \Delta T$$

2. 恒压热容

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad \text{及} \quad C_{p,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

无相变化、无化学变化、只作体积功的体系(固体、液体、气体)在恒压过程中热量及焓变化值的计算为

$$\Delta H = Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

若 $C_{p,m}$ 可以看成常数, 则

$$\Delta H = Q_p = nC_{p,m}\Delta T$$

3. $C_{V,m}$ 与 $C_{p,m}$ 及其相互关系

对于理想气体, 有

$$C_p - C_V = nR \quad \text{及} \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

$$\text{单原子分子: } C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

$$\text{双原子分子: } C_{V,m} = \frac{5}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{7}{2}R$$

对于凝聚体系, 即固态、液态物质, 有

$$C_{p,m} \approx C_{V,m}$$

六、理想气体的内能和焓

(1) 理想气体的内能和焓都只是温度的函数, 而与体积、压力无关, 所以理想气体的等温过程:

$$dU = 0 \quad dH = 0 \quad \text{或} \quad \Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

(2) 理想气体的任意过程(除等温过程外的所有过程), 总可以设计一个等温过程和一个等容过程或者一个等温过程和一个等压过程去代替它, 则可以得到

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT \approx nC_{V,m}\Delta T$$

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \approx nC_{p,m}\Delta T$$

七、理想气体的绝热过程

1. 理想气体的绝热可逆过程

理想气体的绝热可逆过程中, 体系的 p, V, T 之间有如下关系:

$$\begin{aligned} p_1 V_1^\gamma &= p_2 V_2^\gamma \quad \text{或} \quad pV^\gamma = \text{常数} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \text{或} \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数} \\ T_1' p_1^{1-\gamma} &= T_2' p_2^{1-\gamma} \quad \text{或} \quad T' p^{1-\gamma} = \text{常数} \end{aligned}$$

式中, $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$ 称为热容商。单原子分子, $\gamma = 1.67$; 双原子分子, $\gamma = 1.4$ 。以上三式称为理想气体绝热可逆过程方程, 只能适用于理想气体的绝热可逆过程。

2. 理想气体的绝热不可逆过程

理想气体的绝热不可逆过程不能运用绝热可逆过程方程, 有关绝热不可逆过程的计算, 可使用热力学第一定律及理想气体状态方程。

3. 理想气体绝热过程的功

无论是理想气体的绝热可逆过程, 还是绝热不可逆过程, 体系对环境所作的功都可用下式计算。

$$W = -\Delta U = nC_{V,m}(T_1 - T_2) = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

八、节流膨胀

节流膨胀: 维持一定压力差的绝热膨胀。

无论是理想气体, 还是实际气体, 其节流膨胀过程的热力学特征均为恒焓过程, 即

$$H_2 = H_1 \quad \Delta H = 0$$

焦耳-汤姆逊效应: 实际气体在经节流膨胀后, 温度发生变化的现象。

焦耳-汤姆逊系数: 实际气体在节流膨胀中, 其温度随压力的变化率, 记作

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

μ_{J-T} 值的正、负与大、小, 不仅与气体的本性有关, 还与气体所处的温度、压力有关。若 $\mu_{J-T} < 0$, 即压力降低, 温度上升; 若 $\mu_{J-T} > 0$, 即

压力降低，温度下降。

在室温下，绝大多数实际气体的 $\mu_{J-T} > 0$ ，所以工业上常用节流膨胀使气体制冷。

理想气体在节流膨胀中 $\mu_{J-T} = 0$ ，即理想气体经节流膨胀后，温度不变， $\Delta T = 0$ ，所以 $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ ，其内能和焓都不改变。

九、热化学

1. 化学反应热效应

在只作体积功的条件下，当产物与反应物的温度相等时，化学反应吸收或放出的热量称为该反应在该温度下的化学反应热效应，简称反应热。

2. 等容反应热与等压反应热

热是与过程有关的量。等容条件下的反应热称为等容反应热， $\Delta U = Q_v$ ；等压条件下的反应热称为等压反应热， $\Delta H = Q_p$ ；若反应体系中只有液、固态物质，则 $Q_p \approx Q_v$ 。

若反应体系中有气态物质，并且可以看成是理想气体，则可忽略液、固态物质的体积，得到

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

式中， Δn_g 为产物中气态物质摩尔数减去反应物中气态物质摩尔数。

当 $\Delta n_g > 0$ 时， $\Delta H > \Delta U$ ，即 $Q_p > Q_v$ ；当 $\Delta n_g < 0$ 时， $\Delta H < \Delta U$ ，即 $Q_p < Q_v$ ；当 $\Delta n_g = 0$ 时， $\Delta H = \Delta U$ ，即 $Q_p = Q_v$ 。

3. 化学反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H^\circ_m$

对于任意化学反应 $aA + eE \longrightarrow gG + hH$ ，当各反应物与产物均处于标准态时，即气体、固体、液体分别如下所述。

气体：温度为 T 、压力为 101325 Pa 的具有理想气体行为的纯气体。

固体：温度为 T 、压力为 101325 Pa 的纯固体。

液体：温度为 T 、压力为 101325 Pa 的纯液体。

a mol 的 A 与 e mol 的 E 反应生成 g mol 的 G 与 h mol 的

H_r, 即反应进度为 1 mol 时反应的焓变化, 称为化学反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

4. 物质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$

规定: 在反应温度及标准压力下, 最稳定单质的焓值为零。某物质的标准摩尔生成焓就是, 在反应温度及标准压力下, 由最稳定的单质生成 1 mol 该物质时化学反应的热效应, 记为 $\Delta_f H_m^\ominus$, 单位是 kJ · mol⁻¹。

由物质的标准摩尔生成焓可以计算化学反应的标准摩尔焓变。

$$\Delta_r H_m^\ominus = (\sum \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus)_{\text{产物}} - (\sum \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus)_{\text{反应物}}$$

5. 物质的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$

物质的标准摩尔燃烧焓是指在反应温度及标准压力下, 1 mol 该物质完全燃烧时的热效应, 记为 $\Delta_c H_m^\ominus$, 单位是 kJ · mol⁻¹。

完全燃烧是指化合物中的 C→CO₂(g), H→H₂O(l), N→N₂(g), S→SO₂(g), Cl→HCl(aq), 并且规定, 完全燃烧的产物和氧气的标准摩尔燃烧焓为零。

由物质的标准摩尔燃烧焓可以计算化学反应的标准摩尔焓变。

$$\Delta_r H_m^\ominus = (\sum \nu_i \Delta_c H_{m,i}^\ominus)_{\text{反应物}} - (\sum \nu_i \Delta_c H_{m,i}^\ominus)_{\text{产物}}$$

6. 化学反应热效应与温度的关系

利用手册上查到的 298 K 时物质的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓可方便地计算 298 K 时化学反应的热效应, 但是许多反应都不在 298 K 下进行, 这就必须知道化学反应热效应与温度的关系——基尔霍夫公式。

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

其中 $\Delta C_p = (\sum \nu_i C_{p,m,i})_{\text{产物}} - (\sum \nu_i C_{p,m,i})_{\text{反应物}}$

(1) 若可将 ΔC_p 视为常数, 则

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) + \Delta C_p (T - 298)$$

(2) 若 ΔC_p 不为常数, 则