

物理化学学习指导

南海出版公司

物理化学学习指导

主 编 谭继承 杜巧云 韩富贵 李占灵
副主编 张 玉
编 委 刘惠茹
梁 华 曾 翎

琼新登字 01 号

物理化学学习指导

总 经 理 霍宝珍

责任编辑 原式溶

封面设计 任世忠

南海出版公司出版发行

新 华 书 店 经 销

山东费县第二印刷厂印刷

850×1168 毫米 32 开 10.75 印张 251 千字

1995 年 7 月第 1 版 1995 年 7 月第 1 次印刷

印数: 1~4500

ISBN 7-80570-986-6/G·352

定价: 11.00 元

前 言

编写此书，旨在为初学物理化学者提供一点帮助，同时也想为提高基础物理化学的教学质量或增强教学效果起些辅助作用。

本书有直接配套的《物理化学》同时出版。除此以外，也可以和一般的基础物理化学教科书相配套使用，更适用于专科层次的有关专业使用。

本书内容包括：预备知识；第一章热力学第一定律与热化学；第二章热力学第二定律；第三章偏摩尔量与化学势；第四章化学平衡；第五章相平衡；第六章电化学；第七章表面现象与胶体分散系统；第八章化学动力学等九部分。这与国内一般物理化学教科书编排顺序基本一致。其中预备知识包括：理想气体定律；导数与微分和SI制单位简介三部分。编入该部分内容，主要是便于读者复习查找。其他各章的内容是：本章小结、疑难问题解析、习题选解和综合练习题等四部分。

“本章小结”给出了学习目的要求、内容提要和学习重点难点，“疑难问题解析”包括原教材中的部分思考题，主要是对概念加深理解的问答题和少量计算题。当然“疑难”只是相对而言。全部习题，除了“电化学”一章1—10题与原教材不同外，其余全部相同，并部分作了详解答，绝大部分给出了参考答案。各章选题和解题数量不等。编入综合练习题，主要是训练和提高综合分析和综合运用知识的能力。该部分题目，少数作了详细解答，其余绝大部分给出了参考答案。

本书由多人分工编写而成，由于编者水平不同，且有限，对有

关内容的概括和分析就有差异；对同一问题的理解和认识也不尽相同，特别是在习题的数量、类型和难度的选择上，以及对问题和习题的解答（包括全部答案）难免有不妥之处，错误也在所难免，恳请广大读者和同仁批评指正。

编 者

1995年7月

目 录

预备知识.....	(1)
一、理想气体定律.....	(1)
二、导数与微分.....	(5)
三、SI 制单位简介	(10)
第一章 热力学第一定律与热化学	(12)
一、本章小结	(12)
二、疑难问题解析	(25)
三、习题选解	(27)
四、综合练习题	(34)
第二章 热力学第二定律	(39)
一、本章小结	(39)
二、疑难问题解析	(51)
三、习题选解	(58)
四、综合练习题	(69)
第三章 偏摩尔量与化学势	(78)
一、本章小结	(78)
二、疑难问题解析	(84)
三、习题选解	(92)
四、综合练习题	(99)
第四章 化学平衡.....	(102)
一、本章小结.....	(102)
二、疑难问题解析.....	(115)
三、习题选解.....	(121)

四、综合练习题	(145)
第五章 相平衡	(148)
一、本章小结	(148)
二、疑难问题解析	(154)
三、习题选解	(157)
四、综合练习题	(163)
第六章 电化学	(166)
一、本章小结	(166)
二、疑难问题解析	(178)
三、习题选解	(190)
四、综合练习题	(206)
第七章 表面现象与胶体分散系统	(209)
一、本章小结	(209)
二、疑难问题解析	(215)
三、习题选解	(217)
四、综合练习题	(227)
第八章 化学动力学	(235)
一、本章小结	(235)
二、疑难问题解析	(241)
三、习题选解	(254)
四、综合练习题	(268)
附录	(274)
一、常用数学公式	(274)
二、基本的物理化学常数	(276)
三、有机化合物的燃烧热	(276)
四、一些物质在 298.15K 和标准压力下的热力学性质	(279)
五、标准电极电势表	(297)
六、国际原子量表	(307)
七、SI 单位	(311)
八、物理计量单位间的换算关系	(312)

预备知识

一、理想气体定律

理想气体(用符号“ i ”、“ g ”代表)的分子只有质量而没有体积(自然也就没有内部结构),同时,分子间又没有作用力。因此理想气体分子只有动能,而没有分子间相互作用的势能。

实际气体都不具有理想气体的上述特征。因此,理想气体在事实上是不存在的。实际气体只有在压力趋近于零时才具有理想气体的特征。本教材约定,高温和低压下的气体可视作理想气体。在实际应用这个约定时,常常把常温常压下的实际气体视作理想气体。

理想气体的行为遵守下列诸定律。

1. 波义耳定律

波义耳(R. Boyle)在1662年通过实验发现,在定温定压下,定量气体的体积与其压力成反比,称其为波义耳定律。用数学方式表达为

$$pV = C \quad (1)$$

式中 $C = nRT$, 在定温下是常数。 n 、 T 、 p 、 V 分别代表气体的物质的量、温度、压力和体积。 $R = 8.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 是通用摩尔气体常数。

式(1)是双曲线方程,在 p - V 图上是双曲线,叫做等温线。温度越高,等温线越向上移。见图1。

气体状态沿等温线发生变化,叫做等温过程。在等温过程中,气体温度始终不变并等于环境的温度,用符号“ $dT = 0$ ”表示。

2. 盖·吕萨克定律

盖·吕萨克(Gay. Lussac)在1802年通过实验发现,在定压下,定量气体的体积和绝对温度成正比,称其为盖·吕萨克定律。用数学方式表达为

$$V = CT \quad (2)$$

式中 $C = nR/p$,定压下是常数。式(2)是直线方程,在 p - V 图上是一条平行于 V 轴的直线,叫做等压线。见图2。

气体状态沿等压线变化,叫做等压过程。在等压过程中,气体的压力始终不变并等于环境的压力,用符号“ $dp = 0$ ”表示。

3. 查理定律

查理(Charles)于1787年通过实验发现,在定容下,定量气体的压力与绝对温度成正比,称其为查理定律。用数学方式表达为

$$p = CT \quad (3)$$

式中 $C = nR/V$,在定容下是常数。式(3)是直线方程,在 p - V 图上是一条平行于 p 轴的直线,叫做等容线。见图3。

气体状态沿等容线变化,叫做等容过程。在等容过程中,气体的体积始终不变,用符号“ $dV = 0$ ”表示。

4. 理想气体状态方程式

对于 n mol 理想气体

$$pV = nRT$$

对于1mol 理想气体

$$pV_m = RT$$

式中 V_m 是理想气体的摩尔体积。

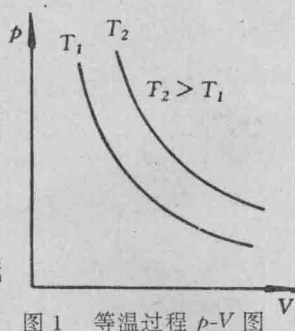


图1 等温过程 p - V 图

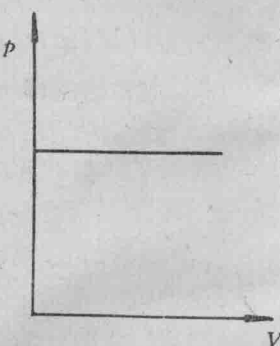
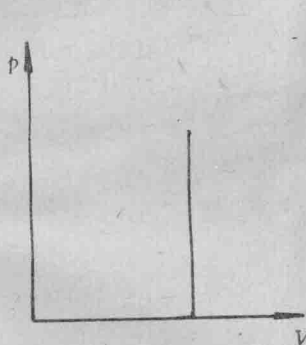


图2 等压过程 p - V 图



(4) 图3 等容过程 p - V 图

(5)

对于质量为 W , 摩尔质量为 M 的理想气体, 式(4) 可改写成

$$pV = \frac{W}{M} RT \quad (6)$$

式(4)、(5) 和(6) 都叫做理想气体状态方程。把理想气体状态方程分别用于等温、等压和等容过程, 就得到(1)、(2) 和(3) 式。(1)、(2) 和(3) 式又叫做理想气体过程方程。

定量理想气体状态方程可表示成隐函数形式

$$f(T, p, V) = 0 \quad (7)$$

5. 混合理想气体的道尔顿分压定律

将两种理想气体混合在一起, 就得到二组分的混合气体, 见图4。图中 n 、 T 、 p 、 V 分别代表整个混合气体的物质的量、温度、压力和体积。1 代表第一个组分, 2 代表第二个组分, x 代表组分的物质的量分数(摩尔分数), 显有

i	g	n	T	p	V
组分	1	2			
	n_1	n_2			
	x_1	x_2			
	p_1	p_2			
	V_1	V_2			

$$n = n_1 + n_2$$

$$x_1 = n_1/n; \quad x_2 = n_2/n$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

图4 混合理想气体

(8)

p_1 和 p_2 分别代表组分1 和组分2 的分压。所谓分压, 例如 p_1 , 就是指组分1 在温度 T 占据 V 的体积所具有的压力; p_2 类此。道尔顿(Daulton) 分压定律可表述成: 在定温和定容时, 混合理想气体的总压等于各组分分压之和。即

$$p = p_1 + p_2 \quad (9)$$

或者表述成: 在定温定容下, 在混合理想气体中, 组分气体的分压力等于总压与其摩尔分数的乘积, 即

$$p_i = p x_i \quad (i = 1, 2) \quad (10)$$

对于含 k 个组分的混合理想气体, 式(9) 改写成

$$p = \sum_{i=1}^k p_i \quad (11)$$

6. 混合理想气体的阿玛格分体积定律

在图4 中, V_1 和 V_2 分别代表组分1 和组分2 的分体积。所谓分体

积,例如 V_1 ,是指组分1在温度 T 和压力 p 时所占据的体积。 V_2 类此。阿玛格(Amaget)分体积定律表述成:在定温、定压下,混合理想气体的总体积等于各组分气体分体积之和,即

$$V = V_1 + V_2 \quad (12)$$

又可表述成:在定温定压下,混合理想气体中组分气体体积等于混合气体总体积与其摩尔分数的乘积,即

$$V_i = V x_i \quad (i = 1, 2) \quad (13)$$

对于含 k 个组分的混合理想气体,式(12)改写成

$$V = \sum_{i=1}^k V_i \quad (14)$$

由式(8)、(10)和(13)可得

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad (15)$$

此式表明,混合理想气体的压力分数和体积分数都等于摩尔分数。

混合理想气体及其组分气体都遵守理想气体状态方程式。对于混合理想气体

$$pV = nRT$$

对于组分气体

$$p_i V = n_i RT \quad (16)$$

$$p V_i = n_i RT \quad (17)$$

例1 煤气柜中煤气的温度为 25°C ,压力为 $1.01p^\ominus$ 。现将其中 3m^3 为煤气压进 25dm^3 的钢瓶中,置于 0°C 下保存。试求钢瓶中煤气的压力。设煤气为理想气体。

解 $T_1 = 25 + 273 = 298\text{K}$, $T_2 = 273\text{K}$,

$$p_1 = 1.01p^\ominus, V_1 = 3\text{m}^3, V_2 = 25 \times 10^{-3}\text{m}^3.$$

根据式(4) $pV = nRT$

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} = \frac{1.01p^\ominus \times 3}{25 \times 10^{-3}} \times \frac{273}{298} = 111p^\ominus$$

答:钢瓶中的煤气在 0°C 时的压力为 $111p^\ominus$ 。

例2 25°C 、 $1p^\ominus$ 下的 $\text{O}_2(\text{g})1\text{dm}^3$ 和 $\text{H}_2(\text{g})2\text{dm}^3$,混合成 25°C 、

$2p^\ominus$ 的混合气体。求混合气体的体积以及其中 $O_2(g)$ 的分压和分体积。设气体为理想气体。

解 $T = 25 + 273 = 298K$

混合前 $p_{O_2}V_{O_2} = n_{O_2}RT$ ①

$p_{H_2}V_{H_2} = n_{H_2}RT$ ②

混合后 $pV = nRT = (n_1 + n_2)RT$ ③

③ - ① - ② 得

$$pV - p_{O_2}V_{O_2} - p_{H_2}V_{H_2} = 0$$

$$2p^\ominus V - 1p^\ominus - 1p^\ominus \times 2 = 0$$

混合气体体积 $V = 1.5dm^3$

① : ③ 得到 $O_2(g)$ 的摩尔分数

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n} = \frac{p_{O_2}V_{O_2}}{pV} = \frac{1p^\ominus \times 1}{2p^\ominus \times 1.5} = \frac{1}{3}$$

$O_2(g)$ 的分压 $p'_{O_2} = px_{O_2} = 2p^\ominus \times \frac{1}{3} = \frac{2}{3}p^\ominus$

$O_2(g)$ 的分体积 $V'_{O_2} = Vx_{O_2} = 1.5 \times \frac{1}{3} = 0.5dm^3$.

二、导数与微分

物理化学中用到很多物理化学量,它们之间存在着一定的函数关系。例如液体的蒸气压、定压下定量理想气体的体积与温度的关系等,都是一元函数关系。这种关系可用下面的通式表示

$$u = f(x) \quad (18)$$

有的物理化学量是其它几个量的函数,叫做多元函数,常见的是二元函数。例如定量理想气体的压力是温度和体积的函数等。二元函数的通式是

$$u = f(x, y) \quad (19)$$

式(18)和(19)中的 u 若代表状态函数,则 u 是一阶连续可微和二阶

连续可微的。

1. 一元函数的一阶导数和微分

一元函数一阶导数的通式是

$$u' = \frac{du}{dx} \quad (20)$$

此式的物理意义是：在大量的系统中， x 每变化一个单位量所引起函数 u 的增量，即函数 u 对变量 x 的变化率。其几何意义见图 5，导数等于曲线 $u = f(x)$ 的斜率

$$\frac{du}{dx} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b}$$

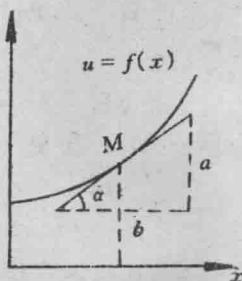


图 5 一元函数的导数

变量的微增量叫做微分，微分符号是“ d ”。由于自变量 x 的微增量引起函数 u 出现一个微增量，它们之间的关系是

$$du = \left(\frac{du}{dx} \right) dx \quad (21)$$

此式的意义是：函数 u 的微分等于它对自变量 x 的导数与自变量 x 微分的乘积。

例 3 乙烯的蒸气压与温度的关系为

$$\ln p / \text{Pa} = -\frac{1921}{T/\text{K}} + 1.750 \ln T/\text{K} - 1.929 \times 10^{-2} T/\text{K} + 12.26$$

求 298.2K 时 $d \ln p / dT$ 。

$$\text{解} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{1921}{T^2} + \frac{1.750}{T} - 1.929 \times 10^{-2}$$

当 $T = 298.2\text{K}$ 时

$$\begin{aligned} \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{1921}{(298.2)^2} + \frac{1.750}{298.2} - 1.929 \times 10^{-2} \\ &= 8.181 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

此结果的意义是：乙烯蒸气压的对数在 298.2K 时对温度的导数等于 $8.181 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ ，即温度每升高 1K， $\ln p$ 增加 8.181×10^{-3} ，在 $\ln p - T$ 图上，函数 $u = f(x)$ 在 298.2K 时的斜率为 $8.181 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。

2. 多元函数的一阶偏导数

我们以二元函数式(19)为例讨论多元函数的偏导数。所得结果适用于其它类型的多元函数。

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \text{ 和 } \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \quad (22)$$

式(22)表示二元函数 u 的两个偏导数。 $(\partial u/\partial x)_y$ 的意义是:系统很大时,保持 y 不变, x 增加一个单位量所引起 u 的变化量,即当 y 不变时 $u=f(x,y)$ 的对 x 的变化率。在 xuy 坐标系中,就是函数 u 在 x 方向上的变化率。 $(\partial u/\partial y)_x$ 是 u 在 y 方向上的变化率。

二元函数的二个变量中有一个固定,就变成了一元函数,所以 $(\partial u/\partial x)_y$ 和 $(\partial u/\partial y)_x$ 实际上就是一元函数的一阶导数。例如对于定量理想气体。其状态方程式(1.4)可写成

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

V 的一阶偏导数是

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \text{ 和 } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (23)$$

分别叫做体积的等压偏导数和体积的等温偏导数。 $(\partial V/\partial T)_p$ 的物理意义是:大量的理想气体,保持其压力不变,温度升高1K所引起气体体积的变化,即等压下体积对温度的变化率。 $(\partial V/\partial p)_T$ 是等温下体积对压力的变化率。

3. 二元函数的全微分和偏微分

二元函数式(19)的全微分表达式

$$dU = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy \quad (24)$$

是两个偏微分的和。偏微分 $(\partial u/\partial x)_y dx$ 是两项的乘积,一项是偏导数 $(\partial u/\partial x)_y$,另一项是自变量 x 的微分 dx 。这两项的乘积代表函数 u 在 x 方向上的微增量。偏微分 $(\partial u/\partial y)_x dy$ 代表函数 u 在 y 方向上的微增量。

例4 某化学反应,其标准平衡常数 $K^\ominus$ 与标准反应热的关系为

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

下

$$\ln K^\ominus = 20.14 - \frac{5560}{T}$$

在 500K 时,

$$\ln K^\ominus = 1.527 - \frac{0.02239}{p^\ominus}$$

求: (1) 标准反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$; (2) $\ln K^\ominus$ 的全微分表达式。

解 (1) $\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{5560}{T^2}$ 与式 $\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$

对比得到

$$\Delta_r H_m^\ominus = 5560R = 5560 \times 8.134 \times 10^{-3} = 46.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$(2) \left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial p} \right)_T = \frac{-0.002239}{p^\ominus} = -2.210 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}.$$

所以

$$\begin{aligned} d \ln K^\ominus &= \left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \frac{5560}{T^2} dT - 2.210 \times 10^{-7} dp \end{aligned}$$

若已知某一温度和压力下的标准平衡常数, 将该式积分, 就可求任一温度和压力下的平衡常数。

答: (1) 标准反应热为 $46.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (2) $\ln K^\ominus$ 的全微分表达式为 $d \ln K^\ominus = \frac{5560}{T^2} dT - 2.210 \times 10^{-7} dp$ 。

对二元函数(19), 有归一化关系

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_u \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial u} \right)_x = -1 \quad (25)$$

例如, 定量理想气体, 其状态方程可写成

$$V = \frac{nRT}{p}$$

因为

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{V}{nR}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}$$

所以

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{p} \cdot \frac{V}{nR} \cdot \left(-\frac{p}{V}\right) = -1.$$

4. 二元函数的二阶偏导数

状态函数的一阶导数如果是连续可微的, 就可以继续求导, 即这类函数存在二阶偏导数。二元函数(19)的二阶偏导数有两种形式, 分别是

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_y \text{ 和 } \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)_x \quad (26)$$

及

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y\right]_x \text{ 和 } \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x\right]_y \quad (27)$$

式(27)叫做二阶混合偏导数, 是 u 按不同先后次序对 x 和 y 连续求偏导数的结果。可以证明, 若 u 代表状态函数而且是连续可微的, 那么, 这两个混合二阶偏导数就相等, 即

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x\right]_y \quad (28)$$

即状态函数的二阶混合偏导数的值与求导的先后次序无关。反之, 如果这个等式成立, 那么函数 u 必为状态函数。

例 5 试证明理想气体的压力是状态函数。

证 $p = nRT/V$

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{nR}{V}\right)\right]_T = -\frac{nR}{V^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{nRT}{V^2}\right)\right]_V = -\frac{nR}{V^2}$$

即

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

因此 p 是状态函数。

三、SI 制单位简介

1. 物理化学的各种量和单位

为了改进各学科之间和国际范围内的交流,许多国际组织,其中特别是国际理论与应用化学联合会(IUPAC)制定了各个物理量的标准化名、符号和单位。

任何未知的物理化学量 $q_{\text{未知}}$ 的各种测量,都是把 $q_{\text{未知}}$ 与一个已知量比较,任何测量值都是比值 $q_{\text{未知}}/q_{\text{已知}}$,这是一个纯数。如果把规定的已知量作为未知量的单位 q° ,那么,对于所有的量来说,在量的符号、数值和单位符号之间都有一个代数关系式

量的符号 = 数值 $\times$ 单位的符号

例如,长度 $l = 5 \times 10^2 l^\circ = 5 \times 10^2 \text{cm}$ 。这个式子能用另一种方法写成 $l/\text{cm} = 5 \times 10^2$ 或者 $l/10^2 \text{cm} = 5$ 。所以在表栏中表值如果是 5×10^2 或 5,则该栏的正确表头应分别为 l/cm 和 $l/10^2 \text{cm}$ 。这些原理同样适用于数的标志、图形坐标的标注和含有数值的方程式。例如

$$\ln(p/\text{Pa}) = 8.7582 - 2099.4/(6.4121T/\text{K})$$

物理化学量的符号应该是一个斜体的希腊字母或罗马字母。单位的符号是正体罗马字母。

2. 国际单位制(SI)

国际单位制于 1960 年第八届国际计量大会上通过。它是在米制基础上发展起来的,又克服了由于历史原因造成的米制中多种单位并存的混乱局面,充分发扬了米制的优点,并尽可能地反映了当代的科学技术水平,具有科学、精确、简明、实用的特点。国际单位制现在已经成为国际上唯一公认的法定计量单位,是国际上共同的计量语言。

我国国务院于 1977 年及 1984 年发布了一系列关于在我国采用和推行国际单位制的命令和文件。国家标准局于 1982 年 5 月和 1986